



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2018

**Lara Lúcia Fernandes
António**

**Códigos QR luminescentes multiplexados para
etiquetas inteligentes**



**Lara Lúcia Fernandes
António**

Códigos QR luminescentes multiplexados para etiquetas inteligentes

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André, Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Doutor Paulo Sérgio de Brito André, Professor Associado com Agregação do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, POCI-01-0145-FEDER-007679 (FCT Ref. UID /CTM /50011/2013) e do Instituto de Telecomunicações da Universidade de Aveiro PEST-OE/EEI/LA0008/2013 (FCT Ref. UID/EEA/50008/2013), financiados através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), EU/FEDER, COMPETE, Mais Centro e do projeto *Smart Green Homes*, POCI-01-0247-FEDER-007678, desenvolvido em co-promoção entre a Bosch Termotecnologia S.A. e a Universidade de Aveiro. É financiado pelo Portugal 2020, no âmbito do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização, e pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional.

Aos meus pais.

o júri

presidente

Prof. Doutor Manuel Almeida Valente

professor associado do Departamento de Física, Universidade de Aveiro

Prof. Doutor José Luís Campos de Oliveira Santos

professor catedrático do Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciência,
Universidade do Porto

Prof. Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André

professora associada com agregação do Departamento de Física, Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus orientadores, Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André e Doutor Paulo Sérgio de Brito André, pela permanente disponibilidade, dedicação e orientação, nesta fase do meu percurso académico. Deixo ainda o meu agradecimento por todo o conhecimento transmitido que foi, para mim, de grande valor a nível académico e pessoal.

Ao Doutor Lianshe Fu e à Doutora Sandra Correia pelo apoio na síntese e caracterização dos materiais luminescentes.

Ao Mestre João Ramalho pela ajuda prestada no processamento dos códigos e por toda a disponibilidade durante o desenvolvimento desta dissertação.

Ao Doutor Carlos Brites pelo acompanhamento e apoio prestados e pela revisão de parte do trabalho desenvolvido.

Ao João Aquino, pela paciência e por tudo o que é.

Agradeço, de forma muito especial, aos meus pais pelo apoio incondicional e carinho que sempre me deram.

Por fim, quero deixar o meu agradecimento a todos os meus amigos, aos que me conhecem desde sempre, às grandes amizades que fiz durante o percurso académico e a todos aqueles com quem tive a felicidade de me cruzar, que me apoiaram e que me fizeram amadurecer.

A todos, o meu sincero obrigado!

palavras-chave

Código QR, *IoT*, Termometria luminescente, Multiplexagem, Híbridos orgânicos-inorgânicos, Iões lantanídeos.

resumo

O presente trabalho visa o desenvolvimento de um dispositivo para *IoT* que reúna várias valências, acrescentando valor à tecnologia atual e possibilitando a resposta a alguns desafios e questões de segurança existentes. Para tal, propõe-se a utilização de códigos QR como etiquetas inteligentes, capazes de armazenar mais informação, codificá-la sob acesso restrito e monitorizar parâmetros como a temperatura e a dose de radiação UV.

Os novos códigos QR serão inscritos em substratos distintos (polimetil-metacrilato, acetado e papel) e revestidos com materiais híbridos, dopados com complexos de iões lantanídeos (Tb^{3+} , Eu^{3+} e Eu^{3+}/Tb^{3+}), conjugando as vantagens estruturais e de processamento dos híbridos orgânicos-inorgânicos, com as propriedades óticas dos iões lantanídeos, com emissões na região do visível do espectro eletromagnético. Através da multiplexagem em cor de códigos QR, com recurso a esses materiais luminescentes, propôs-se codificar informação sob forma de acesso restrito, ou para fins de autenticação de documentos, permitindo, simultaneamente, armazenar até 3 vezes mais informação, comparativamente aos atuais códigos monocromáticos.

No desenvolvimento de códigos QR para termómetros luminescentes, foram utilizados códigos em polimetil-metacrilato e acetado, revestidos com uma camada de complexo híbrido orgânico-inorgânico dopado com Eu^{3+}/Tb^{3+} . As propriedades espectrais deste complexo foram estudadas de forma a compreender os mecanismos subjacentes à variação da cor de emissão e, assim, desenvolver um modelo de termómetro luminescente primário. Realizou-se o estudo com base em dois parâmetros termométricos, em particular, a razão entre intensidade de emissão e entre as coordenadas de cor do sistema RGB. Verificou-se a concordância entre os parâmetros experimentais anteriores e os valores previstos, demonstrando-se a possibilidade de identificar a temperatura através da cor, com uma simples câmara de telemóvel. O termómetro primário desenvolvido apresenta uma sensibilidade térmica máxima de $5,2 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$, incerteza em temperatura de 0,2 K, a 297 K, e repetibilidade máxima de 97%. Estes resultados demonstram um sensor desenvolvido ao nível dos termómetros luminescentes de maior interesse reportados até à data.

Em suma, foi desenvolvido um código QR como etiqueta inteligente, com maior capacidade de informação, potencial de melhoria nos sistemas de segurança *IoT* e, ainda, capacidade de ser sensor de temperatura, fornecendo informação em tempo real. Foi, ainda, abordada a possibilidade de monitorizar, em tempo real, a dose de radiação UV. Deste modo, surgem novas oportunidades de aplicação para concretização de serviços e partilha de informação, revolucionando o papel dos códigos QR como dispositivos para *IoT*.

keywords

QR code, IoT, Luminescent thermometry, Colour multiplexing, Organic-inorganic hybrids, Lanthanide ions.

abstract

The aim of the present work is the development of an IoT device, adding value to the current technology and enabling the answer to some challenges security issues. Therefore, it is proposed to use QR codes as smart labels, with higher storage capacity, capable of encoding information under restricted access and monitor parameters, such as temperature and UV radiation dose.

The new proposed QR codes will be inscribed on different substrates (polymethylmethacrylate, acetate and paper) and coated with organic-inorganic hybrid materials, doped with lanthanide ion complexes (Tb^{3+} , Eu^{3+} and $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$). It combines the structural and processing advantages of the organic-inorganic hybrid materials with the optical properties of the lanthanide ions, which emit in the visible region of the electromagnetic spectrum. It was proposed to codified information under restrict access, or for document authentication purposes, through the QR code colour multiplexing using those luminescent materials. This method allows simultaneously to store up to three times more information, compared to the current monochrome codes.

For luminescent thermometers based on QR codes, polymethylmethacrylate and acetate were used and coated with $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -doped organic-inorganic luminescent hybrid layer. The spectral properties of this complex layer were studied, in order to understand the mechanisms underlying the emission colour variation and to develop a primary luminescent thermometer. The study was based on two thermometric parameters, the ratio between two emission intensities and between two colour coordinates of RGB system. It was verified the good agreement between the previous experimental parameters and the predicted values. Thus, it was demonstrated the possibility of measuring the temperature through colour, with a simple smartphone camera. The primary thermometer developed has a maximum thermal sensitivity of $5.2\% \cdot \text{K}^{-1}$, a temperature uncertainty of 0.2 K, at 297 K, and a maximum repeatability of 97%. These values are of the same order of magnitude of the best ones reported so far for luminescent thermometers.

In conclusion, the QR code for smart labelling was developed with higher storage capacity, improvement potential in IoT security systems and application for temperature sensing, providing real-time information. It was also studied the possibility of monitoring the UV dose in real time. As a result, new opportunities of applications for services and information sharing arise, revolutionizing the role of QR codes as IoT devices.

Índice

1. Enquadramento e Motivação.....	1
1.1. Introdução.....	1
1.2. Contribuições originais.....	4
2. Fundamentos teóricos.....	6
2.1. Espaços de cor.....	6
2.2. Propriedades óticas dos íões lantanídeos.....	10
2.2.1. O caso particular do íão Eu^{3+}	12
2.3. Termometria molecular.....	14
3. Códigos QR luminescentes.....	18
3.1. Síntese.....	18
3.2. Processamento.....	21
4. Multiplexagem em cor.....	24
4.1. Identificação da cor do pixel.....	24
4.2. Multiplexagem dos códigos QR.....	25
4.3. Conclusões.....	28
5. Fotoluminescência dos híbridos dopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$.....	29
5.1. Detalhes experimentais.....	29
5.2. Espectros em estado estacionário e curvas de decaimento.....	29
5.3. Fotoluminescência vs. temperatura.....	34
5.4. Conclusões.....	35
6. Sensores de temperatura baseados em códigos QR.....	37
6.1. Detalhes experimentais.....	37
6.2. Caracterização ótica.....	38
6.3. Resultados e discussão.....	41
7. Conclusões e trabalho futuro.....	45
8. Referências.....	48

1. Enquadramento e Motivação

1.1. Introdução

O proeminente avanço nas áreas das tecnologias móveis, permitiu uma aproximação cada vez maior entre o utilizador e o acesso à informação, de uma forma mais intuitiva e simplificada. Um dos mecanismos capazes de promover essa aproximação ao mundo tecnológico e do entretenimento com acesso a informação bastante diversificada, baseia-se na utilização de códigos QR (do inglês, *Quick Response Code*). Estes códigos têm vindo a desencadear interesse e visibilidade, entre os mercados e utilizadores. Tal deve-se às suas características, entre as quais a rapidez e facilidade na leitura, capacidade de armazenar maior quantidade de informação e versatilidade associada ao rápido acesso à informação, de forma prática e simples [1].

Um código QR consiste numa matriz bidimensional (2D) capaz de codificar informação, tendo sido inicialmente divulgado, em 1994, através de uma patente associada à empresa japonesa Denso Wave. Essa matriz bidimensional é constituída por padrões geométricos pretos (módulos) sobre um fundo quadrado branco. Este tipo de código possui, nos dois cantos superiores e no canto inferior esquerdo, padrões de posicionamento constituídos por dois quadrados concêntricos de 7×7 e 3×3 módulos pretos que fornecem informação sobre a posição de leitura. Desta forma, é possível fazer a leitura dos códigos QR de qualquer ângulo, sem necessidade de um posicionamento específico do leitor em relação ao código [1], [2]. A **Figura 1.1** ilustra uma representação simples de um código QR.



Figura 1.1– Exemplos de modelos de códigos QR, com a mensagem “QR Code”: (a) modelo 1 [3], (b) modelo 2 [3] e (c) código QR micro [4].

Existem modelos diferentes de códigos QR, com várias versões associadas, existindo a possibilidade de codificar diferentes linguagens de caracteres (numérico, alfanumérico, kanji, kana). Acresce que o nível de correção de erro associado pode variar entre baixo (L), médio (M), quartil (Q) e elevado (H), sendo que, neste último, a mensagem codificada poderá ser recuperada se até 30% do código estiver danificado. A quantidade máxima de informação codificada nestes códigos depende do nível de correção de erro e do tipo de caracteres utilizados. Um maior nível de correção de erro melhora a capacidade de correção porém, ao aumentar a quantidade de informação codificada, origina um código QR de maiores dimensões [2]. A capacidade de corrigir erros em zonas danificadas, a variedade de linguagens de codificação suportadas e a elevada capacidade de armazenamento constituem, assim, uma grande vantagem associada aos códigos QR. Por exemplo, os códigos QR armazenam, pelo menos, 100 vezes mais informação do que códigos de barras com dimensões idênticas [5].

Às vantagens enunciadas anteriormente, somam-se, ainda, características como a possibilidade de gerar códigos de pequenas dimensões, rapidez na leitura e a sua flexibilidade estrutural, o que conduz a um amplo espectro de aplicações. O conjunto de aplicações dos códigos QR é tão amplo que

abrange áreas como a realidade aumentada [6], a autenticação de documentos [7], [8] e dispositivos na área da Internet das Coisas (do inglês *Internet of Things*, IoT) [9], *marketing*, indústria agrônoma e alimentar [10], entre outras, tal como se ilustra na **Figura 1.2**. Um exemplo representativo da sua versatilidade de aplicação é a indústria alimentar e de nutrição, onde várias são as utilizações destes códigos, desde o rastreamento de produtos; condições de armazenamento (temperatura); identificação de fraudes e falsificações; informações sobre a composição nutricional, presença de alergénicos; informação sobre produtos certificados (biológicos) e informação sobre alimentos indicados para determinada condição ou limitação de saúde [10]. Outra vertente relevante é a aplicação à área clínica, onde um código QR pode fornecer informação sobre o historial médico do doente ou prescrições médicas associadas [10]. A vertente lúdica inclui aplicações no mercado de apostas online (ex.: QR Code Placard, Jogos Santa Casa) [11]. A vertente cultural é bem ilustrada pelo POP Galo, projetado pela artista Joana Vasconcelos [12].

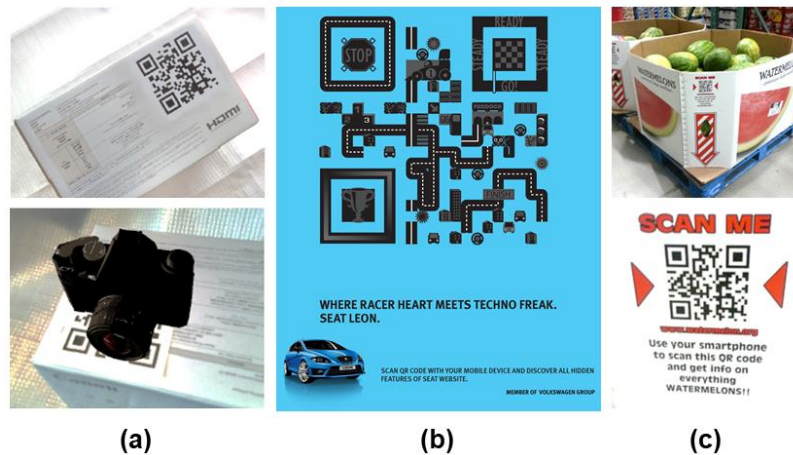


Figura 1.2 – Exemplos de aplicações dos códigos QR. (a) Utilização para realidade aumentada [6]; (b) código QR utilizado para fins publicitários [13] e (d) para campanhas alimentares, capaz de aceder a informação como a composição nutricional do produto, benefícios/malefícios, formas de confeção, entre outras [14].

Uma outra área relevante de aplicação e com potencial de crescimento é a utilização de códigos QR na autenticação de documentos para fins legais, institucionais, ou outros de equivalente relevância. Por exemplo, um código QR pode conter dois níveis de armazenamento de informação, um público (gerado e decodificado como qualquer código padrão) e outro privado, no qual os módulos pretos são substituídos por um padrão texturizado. Por reconstrução das classes de padrões e comparação dos módulos texturizados com os módulos do código inicial, o algoritmo de leitura consegue identificar a autenticidade do código. Assim, é possível diferenciar um documento original de uma cópia falsificada [7]. Na **Figura 1.3** são mostrados exemplos de códigos QR padrão e de códigos QR com um padrão texturizado, destinado à autenticação de documentos.

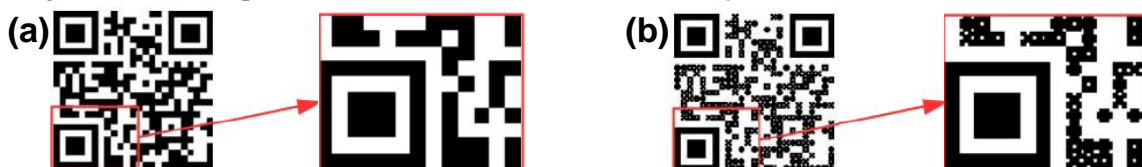


Figura 1.3 - Exemplos de códigos QR (a) padrão e (b) proposto para autenticação de documentos. Em (b) os módulos pretos do código QR original são substituídos por padrões texturizados, com exceção da região associada aos padrões de posicionamento, para que os módulos do código texturizado sejam comparados com os do código original e verificada a sua autenticidade. Adaptado de [7].

Os protocolos desenvolvidos para a *internet* muitas vezes não são adequados para *IoT*, apresentando limitações de *hardware* e inacessibilidade física aos dispositivos. Para colmatar esta dificuldade pode recorrer-se a protocolos de autenticação baseados em códigos QR, utilizando e autenticando dispositivos de forma segura. As ligações através da *internet*, ou outras redes sem fios, normalmente requerem o endereço IP (do inglês *Internet Protocol*), informação passível de ser interceptada por terceiros. Em substituição, pode codificar-se esse tipo de informação num código QR, sendo necessário o contacto físico com o dispositivo que o apresenta para aceder à informação [9].

Nos últimos anos, ênfase tem sido dada à otimização e desenvolvimento das capacidades dos códigos QR, visando, também, mitigar as suas fragilidades. Em particular, o aumento do limite de capacidade de armazenamento de informação e a possibilidade de adicionar novas propriedades. A respeito do aumento da capacidade de armazenamento, têm sido desenvolvidos vários métodos, como a compressão de dados antes da codificação em código QR [15], [16], a multiplexagem em cor [17]–[20] ou técnicas de ocultação de dados (*data hiding*) [21], [22], como ilustra a **Figura 1.4**. De entre os vários métodos para aumentar a capacidade de armazenamento de informação, destaca-se a multiplexagem em cor, não só pelo efeito visual (que torna o código QR mais apelativo), como pela capacidade de explorar características associadas à segurança da informação codificada.

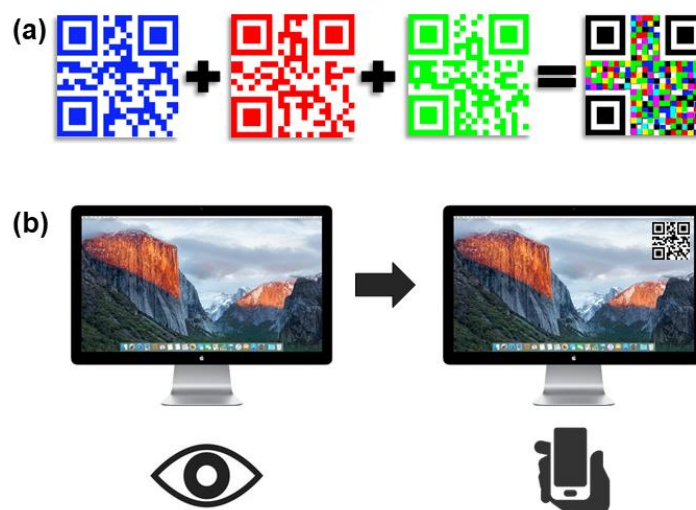


Figura 1.4 – Exemplos de códigos QR com aumento da capacidade de armazenamento de informação através da (a) multiplexagem em cor através de três códigos de cores primárias. Adaptado de [20]; (b) de técnicas de ocultação de dados, onde o código QR só é percebido através de um dispositivo de leitura, passando despercebido ao olho humano. Este efeito pode ser alcançado através da modulação psicovisual temporal (do inglês *temporal psychovisual modulation*) [22].

Como em todas as tecnologias emergentes, cujo meio de utilização envolva o acesso à *internet*, também, os códigos QR são um potencial alvo de ameaças, na tentativa de interceptar informação. Por esse motivo, a segurança e autenticação dos códigos QR tem, também, sido um tópico de destaque [23], [24]. Foi descrito um esquema de codificação e descodificação de códigos QR no qual, ao longo desses dois processos, são introduzidas ferramentas de segurança. Este esquema envolve a modificação do processo de geração do código, de forma a introduzir uma mensagem de autenticação [23]. Aquando da leitura do código QR, a mensagem codificada será visualizada pelo utilizador, como é esperado. No entanto, além desta aparecerá uma outra mensagem, de validação, que envolve a utilização de sistemas criptográficos. Assim, o utilizador saberá que está a aceder a informação validada. A implementação deste método deverá ser não intrusiva e aditiva a aplicações já existentes de códigos QR. Isto significa que, se o dispositivo de leitura estiver a ser usado num código QR ainda

sem a informação de assinatura digital, junto da mensagem codificada será mostrado um aviso de que o código não possui informação/ligação segura.

A conjugação de sistemas de segurança para *IoT* é outro tópico de destaque quando associado, por exemplo, às funcionalidades das casas inteligentes. Aqui, os códigos QR podem ser úteis no acesso às casas/edifícios inteligentes. Através do mecanismo de bloqueio de chave-única são geradas chaves de acesso, associadas aos utilizadores, e ferramentas de bloqueio, colocadas nas portas de acesso. Utilizando um algoritmo de criptografia de chave simétrica, para criptografar as chaves, é depois gerado um código QR, como mensagem associada a cada uma das chaves. De seguida, o sistema explora as características XOR¹ de um código *Reed-Solomon* e um mecanismo capaz de originar um código QR estético, isto é, a partir da fusão entre a fotografia do utilizador e o código QR anteriormente gerado. Este código QR resulta numa credencial do utilizador. Quando apresentado ao leitor (colocado na porta) será decodificado e a chave associada descriptada. Por fim, o leitor permitirá diretamente o acesso através de uma operação entre a chave e o bloqueio [24].

O trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação pretende, de forma complementar, usar a multiplexagem em cor de códigos QR para simultaneamente aumentar a capacidade de armazenamento de informação e codificar essa informação sob a forma de acesso restrito. A utilização de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos dopados com iões lantanídeos (Ln^{3+}) no desenho de códigos QR permitirá adicionar propriedades de monitorização de parâmetros físicos, em tempo real, como por exemplo, a temperatura ou a dose de radiação UV.

Esta dissertação divide-se em sete capítulos. Neste primeiro capítulo é feito o enquadramento da temática abordada, é apresentada a tecnologia dos códigos QR e algumas das suas aplicações. É feita uma breve descrição dos objetivos e aplicações do trabalho desenvolvido. No segundo capítulo são apresentados os fundamentos teóricos necessários à compreensão do trabalho desenvolvido (espaços de cor, propriedades óticas dos iões Ln^{3+} e termometria molecular). No terceiro capítulo é descrita a síntese dos materiais utilizados, assim como o processamento dos códigos QR. O quarto capítulo descreve o método de identificação da cor do pixel e a multiplexagem em cor dos códigos QR. No quinto capítulo são analisadas e discutidas características físicas e óticas associadas aos materiais híbridos dopados com iões Ln^{3+} ($\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) e apresentados os respetivos resultados. No sexto capítulo é realizada a caracterização ótica de um sensor de temperatura baseado em códigos QR e é feita a análise e discussão dos resultados apresentados. O sétimo, e último capítulo, destina-se à apresentação de conclusões e trabalho futuro, onde se ilustra uma aplicação para sensor de dose UV desenvolvida de forma, ainda, preliminar no âmbito desta dissertação.

1.2. Contribuições originais

Todo o trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação pretende responder ao constante desenvolvimento dos dispositivos para *IoT*. Para tal, foram fabricados e caracterizados códigos QR luminescentes. Estes novos dispositivos para *IoT* acrescentam valor e características aos tradicionais códigos QR, favorecendo a partilha de informação e adequação às necessidades humanas.

Ao aumento de capacidade de armazenar informação, resultante do processo de multiplexagem em cor, acresce a obtenção de um código QR visualmente mais apelativo e de caráter didático. Por outro lado, a associação de camadas luminescentes, que absorvem na região espectral do UV e emitem na região do visível do espectro eletromagnético, confere novas características aos códigos QR. A

¹ Operação lógica entre dois operandos que resulta num valor lógico verdadeiro se, e só se, o número de operandos com valor verdadeiro for ímpar.

multiplexagem em cor realizada com esses materiais luminescentes permitiu atribuir aos códigos QR informação sob acesso restrito, pois só sob excitação UV é possível aceder ao código QR multiplexado. Não obstante, é, ainda, possível definir quão restrito poderá ser o acesso à informação, ou seja, embora o código QR seja visível sob excitação UV, a maioria dos leitores de códigos não é capaz de realizar a leitura, sendo necessário uma aplicação adequada para o efeito. Se utilizado, em simultâneo, um sistema de encriptação da informação, o código QR apresenta-se como uma ferramenta de segurança e autenticação bastante robusta.

Após a realização do estudo sobre as características espectrais e de luminescência de um dos materiais luminescentes utilizados, mostrou-se a dependência da sua cor de emissão com a temperatura. Essa dependência foi aproveitada para o desenvolvimento de um código QR luminescente como sensor de temperatura, caracterizado por uma equação de estado bem definida, o que permitiu o desenvolvimento de um novo termómetro molecular primário, revelando-se um dos poucos exemplos existentes na literatura. Demonstrou-se, assim, ser possível fabricar um código QR com capacidade de armazenamento aumentada (face ao tradicional código preto/branco), acesso de carácter restrito e capaz de medir temperaturas, funcionando como uma etiqueta inteligente e interativa em tempo real.

Com o objetivo de fabricar códigos QR luminescentes multiplexados, de uma forma economicamente viável, o processo de desenvolvimento e otimização da impressão em papel foi realizado durante três meses e concluído com sucesso. Deste trabalho resultaram códigos QR como etiquetas inteligentes sensoras de dose UV, numa fase preliminar deste estudo.

Em suma, identificam-se quatro contribuições originais, resultantes desta dissertação:

- I. Construção, desenvolvimento e otimização de um sistema de impressão de materiais.
- II. Fabrico e modelação de códigos QR luminescentes multiplexados em cor utilizando modelos plásticos e a impressão direta dos materiais.
- III. Fabrico e caracterização de códigos QR luminescentes como etiquetas inteligentes sensoras de temperatura, baseados num termómetro primário.
- IV. Fabrico de códigos QR impressos em papel como etiquetas inteligentes sensoras de dose UV.

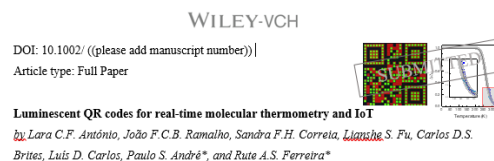
De referir que, para além da componente de formação e aquisição de competências, o trabalho realizado permitiu, também, a publicação de um artigo científico associado à multiplexagem em cor e à demonstração da variação, termicamente controlada, das coordenadas de cor do código QR.

JFCB Ramalho, LCF António, SFH Correia, LS Fu, AS Pinho, CDS Brites, LD Carlos, PS André, RAS Ferreira. Luminescent QR codes for smart labelling and sensing. Opt. Laser Technol. 101, 304-311 (2018).



Um outro artigo contemplando o capítulo associado à utilização das coordenadas de cor como parâmetro termométrico encontra-se, ainda, em fase de submissão.

LCF António, JFCB Ramalho, SFH Correia, LS Fu, CDS Brites, LD Carlos, PS André, RAS Ferreira. Luminescent QR codes for real-time molecular thermometry and IoT.



2. Fundamentos teóricos

2.1. Espaços de cor

A percepção da cor é a capacidade de compreender, ainda que com algumas limitações, diferenças no comprimento de onda da luz emitida por uma fonte, ou da luz refletida numa superfície iluminada. Fisiologicamente, existem dois pré-requisitos para perceber a cor. O primeiro prende-se com a necessidade da existência de três tipos de fotorreceptores (células fotossensíveis), com espectros de absorção distintos. O olho humano possui três tipos de cones com sensibilidades máximas em diferentes regiões do espectro visível (vermelho, verde e azul), que constituem o ponto de partida para a percepção da cor [25], [26]. A excitação relativa destes cones depende da gama espectral do sinal incidente. Todas as cores percebidas pelo olho humano podem ser obtidas, na forma de vetor, pela combinação das três componentes primárias independentes. As três componentes da cor podem ser definidas em vários espaços de cor [25].

O segundo pré-requisito, para a percepção de cor, reside num mecanismo pós-recetor capaz de determinar a excitação relativa de cada tipo de cone. Os sinais provenientes dos fotorreceptores (cones) são processados paralelamente na primeira sinapse, onde são realizadas conexões com tipos diferentes de células, bipolares e horizontais, com propriedades anatómicas e fisiológicas distintas. Assim, é possível distinguir comprimentos de onda aproximadamente entre 380 nm e 780 nm [25].

A percepção da cor pelo olho humano está intimamente relacionada com parâmetros como a intensidade (I); o brilho (Br); a luminosidade (L^*), o matiz (H) e a saturação (S). I representa a medida do fluxo de energia irradiada, ou incidente, numa superfície por unidade de tempo e por unidade de área, expressa em W/m^2 , num determinado intervalo do espectro eletromagnético; Br é definido como uma característica associada a uma sensação visual, em que uma área aparenta emitir maior ou menor quantidade de luz [26], [27]. Dada a complexidade associada à percepção do brilho, a *Commission Internationale de l'éclairage* (CIE) definiu o parâmetro Y que traduz o poder radiante, ponderado pela sensibilidade espectral característica do olho humano. A visão humana apresenta uma resposta não linear à luminância, que é conhecida como luminosidade. H é um atributo da cor associado ao comprimento de onda dominante, numa mistura de ondas do espectro eletromagnético, representando a cor dominante percebida pelo observador; S representa a pureza relativa ou a quantidade de luz branca misturada no matiz. A interpretação da cor, pelo olho humano, é baseada essencialmente pela sua luminosidade (L), matiz (H) e saturação (S) [27].

Os modelos de cor podem ser agrupados por famílias, de acordo com a sua natureza. No âmbito desta dissertação, importa salientar três famílias:

- I. Modelos de cor inspirados em características fisiológicas.
- II. Modelos colorimétricos.
- III. Modelos de cor psicofísicos.

Os modelos de cor inspirados em características fisiológicas baseiam-se nos três tipos de cones presentes na retina humana. O espaço de cor RGB (do inglês *Red-Green-Blue*) é o maior exemplo de um modelo de cor inspirado em características fisiológicas. Este modelo é um sistema de cores aditivo baseado na teoria tricromática. O modelo RGB é dependente dos dispositivos utilizados e não é linear com a percepção visual humana, sendo a especificação da cor semi-intuitiva [26], [27]. Consideremos a sobreposição de três campos de luz com as seguintes cores monocromáticas: vermelho (700,0 nm), verde (546,1 nm) e azul (435,8 nm). Este sistema de sobreposição de cores gera, no espaço, um modelo limitado pelas cores primárias, apelidado de cubo RGB, **Figura 2.1**.

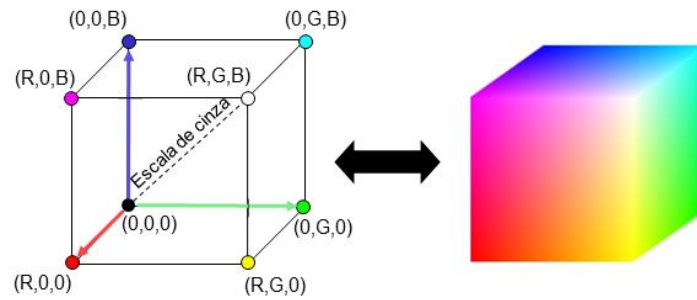


Figura 2.1 - Representação do cubo RGB. (a) Evolução da cor ao longo dos seus eixos e (b) composição da versão sólida do cubo RGB.

No processamento de imagem e nos sistemas multimédia, a representação RGB é a mais utilizada [28]. A origem do cubo, ilustrado na **Figura 2.1**, ($R=G=B=0$) corresponde à cor preta e o canto oposto ($R=G=B=255$) à cor branca. O espaço pode ser normalizado, de forma a que o valor de cada componente primária da cor varie entre 0 e 1 [27], [29]:

$$r = \frac{R}{R + G + B} ; g = \frac{G}{R + G + B} ; b = \frac{B}{R + G + B} \quad (2.1)$$

Para colmatar o facto de cada pessoa perceber a cor de forma diferente, a CIE desenvolveu um modelo de cor, onde se inclui o conceito de observador padrão, que representa uma média da população que possui uma visão dita normal da cor [30]. A CIE realizou experiências com as três cores primárias, para averiguar a contribuição necessária de cada uma delas para combinar as cores do espectro visível. Em 1931, foram publicados os resultados, através de um gráfico (**Figura 2.2**) que descreve as funções de correspondência de cor \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} [29], [30].

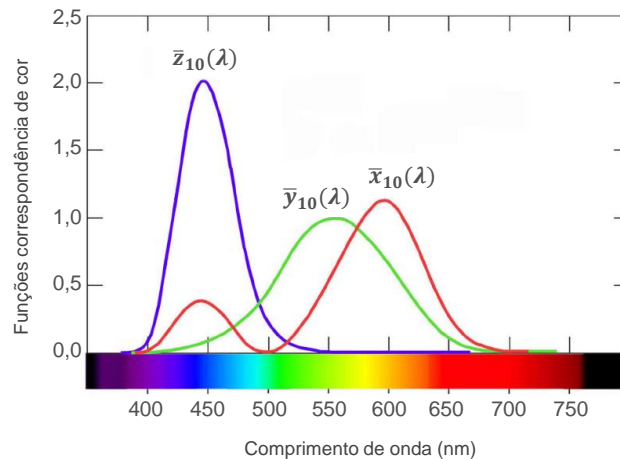


Figura 2.2 - Funções correspondência $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$. CIE 1931. Adaptado de [29].

No sistema CIE, a especificação da cor é realizada através dos *tristímulos* XYZ. Os valores X, Y e Z são obtidos, através de combinações lineares de, respetivamente, \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} .

$$X = \int_0^{\infty} P(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (2.2)$$

$$Y = \int_0^{\infty} P(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (2.3)$$

$$Z = \int_0^{\infty} P(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (2.4)$$

onde $P(\lambda_i)$ é a potência espectral relativa da luz compreendida na região do visível.

Os valores dos *tristímulos* XYZ do sistema CIE constituem medidas fundamentais de cor e são diretamente utilizadas em operações como, por exemplo, perfis de monitores, onde existe uma relação entre os valores do pixel introduzidos à entrada e os valores dos *tristímulos*. Ainda assim, para a implementação, ao nível do utilizador, o modelo CIE XYZ não permite uma representação imediata e óbvia da cor, sendo necessário transformar os valores XYZ numa representação x, y bidimensional. Este espaço bidimensional, onde a cor é representada por coordenadas (x, y) , apresenta-se em forma de diagrama de cromaticidade (**Figura 2.3**) [29]–[31]. Para, através dos valores XYZ, mostrar a posição da cor no diagrama de cromaticidade x, y realiza-se a seguinte transformação [30]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} ; y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (2.5)$$

O diagrama de cromaticidade serve como ponto de partida para modelos colorimétricos que são baseados em medidas físicas da refletância espectral ou emissão de luz.

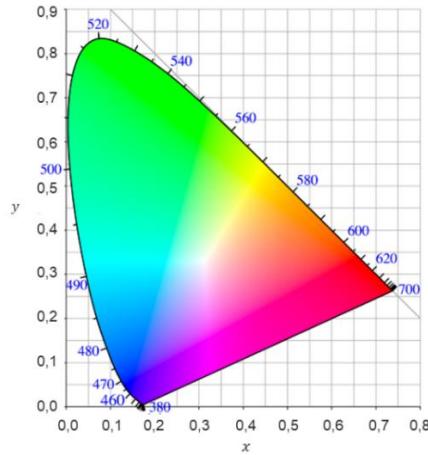


Figura 2.3 - Diagrama de cromaticidade CIE x, y .

Os valores dos *tristímulos* RGB podem ser transformados em XYZ, do seguinte modo [32]:

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,49000 & 0,31000 & 0,20000 \\ 0,17697 & 0,81240 & 0,01063 \\ 0,00000 & 0,01000 & 0,99000 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

Existe, ainda, outro espaço de cor (u' ; v'), que apresenta vantagens sobre o (x ; y), nomeadamente, na comparação entre diferentes coordenadas de cor, por ser um espaço linear, dado por [29]:

$$u' = \frac{4X}{-2X+12Y+3} \text{ e } v' = \frac{9Y}{-2X+12Y+3} \quad (2.7)$$

No sentido de melhorar o reconhecimento e especificação das cores, por parte do utilizador, outros modelos como o HSI (do inglês *hue, saturation and intensity*) foram derivados do espaço RGB. Características associadas aos sentidos como a intensidade (I), saturação (S) e matiz (H) são bem percebidas pelo olho humano. Deste modo, um modelo que tenha por base estas características da cor é preferível do ponto de vista do utilizador [27]. O modelo HSI utiliza coordenadas, aproximadamente, cilíndricas, onde S é proporcional à distância radial; H é o ângulo de rotação sobre o eixo vertical que passa na origem, medido a partir do plano do vermelho e I é a distância ao longo do eixo perpendicular ao plano de coordenadas polares. O espaço HSI é modelado por uma representação hexagonal, triangular ou circular [27], [28]. No modelo hexagonal, as cores primárias e secundárias são os vértices do hexágono, ao passo que no modelo triangular são os vértices e arestas do triângulo. Na representação circular (**Figura 2.4**), as cores primárias, e secundárias, estão separadas por um ângulo de 120° [28].

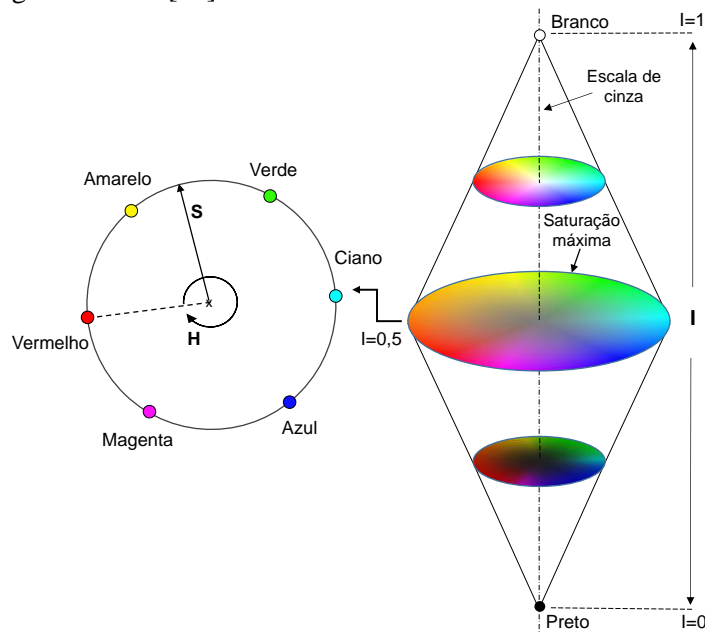


Figura 2.4 – Representação circular do espaço de cor HSI. I mede o brilho relativo e varia de 0 a 1; H é ângulo em torno do eixo vertical da escala de cinza, entre 0°(vermelho) e 360°. S varia entre 0 (eixo do I) e 1.

A conversão do espaço RGB para o HSI é realizada da seguinte forma [28], [33]:

$$H = \cos^{-1} \left(\frac{(R - G) + (R - B)}{2\sqrt{(R - G)^2 + (R - B)(G - B)}} \right) \quad (2.8)$$

$$S = 1 - \frac{\min(R, G, B)}{I} \quad (2.9)$$

$$I = \frac{R + G + B}{3} \quad (2.10)$$

Espaços de cor, como o HSI, são boas representações de modelos psicofísicos, baseados na percepção humana da cor. Estes modelos são empíricos, de forma a refletir a percepção humana [27].

2.2. Propriedades óticas dos iões lantanídeos

Os iões lantanídeos (Ln^{3+}) desempenham um papel crucial na área da fotónica devido às suas propriedades de luminescência, cujos espectros de emissão são, tipicamente, caracterizados por uma estreita largura de banda ($< 4 \text{ nm}$), elevado rendimento quântico de emissão, longos tempos de vida (na ordem de $10^{-6} - 1 \text{ s}$) e sensibilidade à radiação incidente dependente da natureza do ligante, permitindo seleccionar a região de excitação da emissão [34], [35]. Em particular, a largura de banda reduzida torna a cor de emissão típica destes iões bem definida, usualmente, próxima de cores puras. Estas propriedades resultam da sua estrutura eletrónica. Os iões Ln^{3+} , usualmente, também, referenciados como terras raras, apresentam configurações eletrónicas de estruturas $4f^N$ ($N=1-14$), cujo preenchimento da orbital $4f$ é realizado de acordo com o número atómico. Estes iões possuem, ainda, a particularidade de as suas camadas $4f$ estarem parcialmente preenchidas, estando os seus eletrões protegidos pelo designado “efeito de blindagem ou escudo” produzido pelos eletrões das camadas exteriores ($5s$ e $5p$) totalmente preenchidas. O “efeito de escudo” protege os eletrões de valência na orbital $4f$ de perturbações do meio onde se insere o ião, conferindo a estes iões as suas características espectrais, tais como, espectros com linhas estreitas de emissão bem definidas [36]–[38]. Não obstante, o meio onde o ião lantanídeo se insere influencia as suas propriedades óticas, o que se traduz no número de componentes observadas para cada transição (efeito de Stark), resultado da separação dos níveis de energia destes iões quando inseridos numa matriz. Numa matriz hospedeira os dopantes óticamente ativos (iões Ln^{3+}) sentem a influência dos eletrões dos iões dessa matriz (repulsão) e do respetivo núcleo (atração) [36]. A acumulação destas influências constitui o campo dos ligantes, que exerce pouco domínio sobre os iões Ln^{3+} , uma vez que, o efeito deste campo é menor, comparativamente às interações spin-órbita. Assim, a emissão apresenta grupos de linhas resultantes da divisão dos multipletos J do ião livre, sendo J o número quântico orbital total [37].

Quando inseridos numa matriz, os iões óticamente ativos têm a sua simetria determinada pela própria composição química e estrutural dessa matriz. Um átomo livre apresenta simetria esférica e cada nível apresenta degenerescência de $(2J+1)$. Quando um ião é inserido numa matriz, a sua simetria esférica é destruída e cada nível sofre uma divisão (componentes de Stark), sob a influência do campo dessa matriz. De facto, a simetria esférica é reduzida ao ponto de simetria local onde o ião se insere, tal como a degenerescência $(2J+1)$ que depende, também, da simetria do meio. Deste modo, os iões Ln^{3+} podem ser usados como sonda estrutural local para determinar a simetria nas vizinhanças do iões, conhecendo o levantamento de degenerescência dado pelo número de transições observadas no espectro de emissão ou excitação [36].

Os iões lantanídeos são caracterizados, também, pela ocorrência de transições intra- $4f$. No entanto, estas transições são proibidas por dipolo elétrico, uma vez que os estados inicial e final possuem a mesma paridade. Judd e Ofelt [36], [39] explicaram a ocorrência deste tipo de transições, através da combinação de orbitais com diferentes paridades, como por exemplo a orbital $5d$ (par) e a $4f$ (ímpar), causada pelo potencial gerado pelo campo dos ligantes. Assim, a função de onda que descreve o estado do ião numa matriz pode ser expressa como uma combinação linear de estados do

ião livre, ou seja, pela soma de funções de onda pares e ímpares. Daí, resultam transições forçadas por dipolo elétrico [36], [37].

Os elétrons nos estados excitados de um ião Ln^{3+} podem relaxar por dois processos, o radiativo e o não radiativo. Os processos não radiativos tornam-se menos prováveis à medida que o hiato energético, entre um estado excitado e o estado seguinte de menor energia, aumenta. A fluorescência para alguns estados dos iões Ln^{3+} , apenas, é observada a temperaturas criogénicas, visto que a relaxação rápida via processos não radiativos compete severamente com os processos radiativos, a menos que o hiato de energia entre o estado excitado e o estado fundamental seja muito grande (superior a $k_b T$, onde k_b é a constante de Boltzmann). À medida que o hiato diminui, o decaimento via processos de relaxação rápida ganha expressão. Deste modo, o tempo de vida destes estados excitados pode ser dado como a soma da taxa (probabilidade de transição) radiativa (k_r) com as taxas dos vários processos não radiativos (k_{nr}) [37]. Assumindo apenas a existência de processos radiativos e não radiativos (excluem-se, por exemplo, processos de migração ou transferência de carga), o tempo de vida de um estado excitado, τ , corresponde ao tempo depois do qual a população desse estado decai para $1/e$ do valor da população inicial. Este parâmetro pode ser determinado com recurso a dois métodos, um no domínio do tempo e outro no domínio da frequência. Focando apenas o primeiro método, por ser aquele usado no âmbito desta dissertação, a amostra é excitada com luz pulsada, cuja largura do pulso é idealmente tão curta quanto possível e deve ser inferior ao tempo de vida do estado excitado em questão. A intensidade em função do tempo é medida, após o pulso de excitação ter sido desligado (t_0), e pode ser modelada por uma função exponencial simples [40]:

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-(t - t_0)}{\tau}\right) \quad (2.11)$$

onde $I(t)$ é a intensidade no instante t e I_0 é a intensidade no instante t_0 .

Em alguns casos, o τ de um estado excitado pode apresentar dependência com a temperatura, racionalizada em termos do mecanismo proposto por Mott-Seitz [41], que considera que a k_{nr} apresenta uma dependência com a temperatura que pode ser descrita por um fator de Boltzmann na forma $\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$, onde ΔE é a energia de ativação e T a temperatura absoluta. Por oposição, k_r assume-se ser constante, independentemente da temperatura. Sabe-se empiricamente que, nestes casos, a dependência do τ com a temperatura é modelada pela seguinte expressão [41]:

$$\tau(T) = \frac{\tau_0}{1 + \alpha \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (2.12)$$

onde τ_0 é a constante de decaimento (tempo de vida) no limite em que $T \rightarrow 0$ K (usualmente conhecido como tempo de vida radiativo) e α representa a razão entre as taxas não radiativa e radiativa (k_{nr}/k_r). A intensidade integrada de uma transição a partir do estado excitado de interesse é proporcional ao tempo de vida desse estado, e a sua dependência com a temperatura é descrita por:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (2.13)$$

onde I_0 é a intensidade quando $T \rightarrow 0$ K. Experimentalmente, como aproximação, utilizou-se o valor da intensidade medido a 12 K.

Como mencionado anteriormente, as propriedades óticas dos materiais contendo iões Ln^{3+} estão intrinsecamente relacionadas com a configuração eletrônica $4f^N$ e com as transições intra- $4f$. A título de exemplo, as emissões nos espectros representadas por linhas bem definidas são consequência do efeito de escudo exercido sobre as orbitais $4f$ e os longos tempos de vida devem-se às transições intra- $4f$ parcialmente proibidas que, por provocarem uma absorção fraca por parte dos iões Ln^{3+} , são uma desvantagem. Para contornar esta situação, os Ln^{3+} formam complexos envolvendo ligantes (usualmente orgânicos) de forma a intensificar a secção eficaz de absorção. Uma escolha adequada destes ligantes, nomeadamente, da energia dos seus estados excitados, permite que a radiação absorvida por estes seja eficientemente transferida para os estados excitados dos Ln^{3+} , e consequentemente, aumenta a intensidade da emissão associada às transições intra- $4f$. A capacidade de captar e transferir energia por parte dos ligantes é, usualmente, designada por efeito antena. Para que este efeito seja eficiente a escolha dos ligantes deve obedecer a determinadas características: i) apresentar estados dadores de energia que possibilitem uma transferência de energia eficiente, ii) excluir a coordenação de moléculas capazes de aumentar a k_{nr} , como por exemplo, osciladores OH provenientes de solventes como a água e etanol e iii) eliminar outras formas de perdas energéticas, como por exemplo, taxas baixas de transferência de carga do ligante para os iões metálicos (usualmente referenciado em inglês como *ligand-to-metal charge transfer* – LMCT) [38]. Os estados LMCT resultam da sobreposição entre as orbitais dos ligantes e as dos iões Ln^{3+} sendo, usualmente, responsáveis por um aumento de k_{nr} .

2.2.1. O caso particular do ião Eu^{3+}

De entre os iões lantanídeos, o ião európio na sua valência 3+ (Eu^{3+}) é muito conhecido pelas suas propriedades luminescentes na região espectral do vermelho e pelo interesse que apresenta como sonda local, como explicado adiante. Devido ao facto de possuir um número par de eletrões na camada $4f$ (configuração $4f^6$), a perturbação introduzida pelo campo da matriz hospedeira levanta parcial ou totalmente a degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$, onde S é o número total de spin, L o número quântico orbital total e $J=L+S$. O número par de eletrões $4f$, para os quais o primeiro estado excitado (5D_0) e o estado fundamental (7F_0) são não degenerados ($J=0$), confere ao ião Eu^{3+} uma enorme vantagem sobre os restantes iões lantanídeos, facilitando a interpretação dos espectros de luminescência. O número de linhas observadas nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, no espectro de emissão, ou nas transições $^5D_J \leftarrow ^7F_0$, no espectro de absorção ou de excitação, permitem determinar a simetria local do ião Eu^{3+} [35], [40].

Como referido, a sensibilidade relativa das transições $4f$, do ião Eu^{3+} em particular, pode fornecer informação sobre o ambiente local e neste sentido o Eu^{3+} funciona como uma poderosa sonda local, devido a um conjunto de propriedades espectroscópicas, das quais se salientam [35]:

- I. A existência de um primeiro estado excitado não degenerado (5D_0), permitindo analisar de forma simplificada o efeito de Stark e a correspondência entre os $(2J+1)$ níveis degenerados e a simetria local do ião Eu^{3+} .
- II. O grande hiato energético entre o primeiro estado excitado 5D_0 e o nível de mais alta energia do septeto fundamental ($\approx 12300 \text{ cm}^{-1}$). Quanto menor este hiato (por exemplo o Er^{3+} apresenta um hiato na região espectral do infravermelho), mais fácil é o processo de desativação não radiativa (por exemplo, vibrações O-H).

- III. A existência da transição por dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que é independente da presença do campo local originado pelos ligantes e que constitui uma referência para todo o espectro.
- IV. A presença de uma única linha $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, consequência da não degenerescência dos estados 5D_0 e 7F_0 . A transição associada é predominantemente por dipolo-elétrico, indica que o íon Eu^{3+} ocupa um ponto de simetria C_s , $C_{1,2,3,4,6}$ ou $C_{2V,4V,6V}$ e é explicada pela mistura dos números quânticos J de diferentes estados. A energia desta transição não degenerada pode ser diretamente relacionada com a covalência das ligações químicas da primeira esfera de coordenação no Eu^{3+} . Acresce que o número de linhas observado indica de forma clara o número de ambientes de coordenação local.
- V. A observação de linhas vibrônicas numa região relativamente ampla do espectro em torno da transição $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ (24400-21550 cm^{-1}), permitindo, assim, identificar os modos de vibração até $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$, relacionados com o ambiente local do íon Ln^{3+} ;
- VI. A presença de bandas LMCT, na região do UV-visível do espectro de excitação, atribuídas a grupos de determinados ligantes.

Quando se observam alterações no número de componentes de Stark das transições intra- $4f$, variações na intensidade relativa ou diferenças observadas na energia de determinadas linhas (associadas à análise das curvas de decaimento dos estados excitados), estão reunidas as condições para extrair informação importante sobre a coordenação local do íon. Essa informação abrange a existência de mais de um grupo de simetria local do Eu^{3+} , o número de moléculas de água coordenadas, a magnitude do campo dos ligantes e a importância da covalência das ligações Eu^{3+} ligantes.

Particularizando para o caso em que o íon Eu^{3+} está inserido numa matriz (por exemplo, híbrido orgânico-inorgânico), sabe-se que os valores de largura a meia altura (comumente referenciado como FWHM, do inglês *full width at half maximum*) associados à transição não degenerada $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, são, tipicamente, da ordem de ~ 20 a 30 cm^{-1} , para valores de temperatura na região criogénica. Assim, esses valores sugerem que, neste tipo de matriz, os íons de Eu^{3+} apresentam uma distribuição contínua de centros locais próximos idênticos [35].

As transições por dipolo magnético como é o caso da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, são independentes do ambiente local do íon Eu^{3+} . De notar que apenas a intensidade total integrada desta transição é independente do meio e não as intensidades individuais das componentes [42]. A intensidade total integrada desta transição é usada para calibrar (normalizar) a intensidade das restantes transições presentes no espectro de emissão do Eu^{3+} . A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ reflete diretamente a divisão dos níveis 7F_1 , originada pelo campo dos ligantes. Em ambientes de baixa simetria ou simetria ortorrômbica, o levantamento total da degenerescência resulta em 3, ou seja, $2J+1$ subníveis para 7F_1 . A presença de mais do que 3 linhas associadas à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é um indicador da existência de mais do que um ambiente local para o íon Eu^{3+} , sendo que esta transição é útil para detetar múltiplos ambientes locais, no caso da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ não ser observada. Em sólidos com estrutura cristalina centrossimétrica (ou seja, o grupo de simetria local é caracterizado pela presença de um centro de inversão) a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresenta-se como a mais intensa, ao passo que os espectros onde, a temperaturas criogénicas, domina a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ denunciam a ausência de um centro de inversão [40].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é apelidada de “transição hipersensível”, uma vez que a sua intensidade é bastante influenciada pela simetria local do íon Eu^{3+} e pela natureza dos ligantes. A intensidade desta transição é, frequentemente, utilizada para aferir a assimetria em torno do ambiente local do

Eu^{3+} [40]. As propriedades aqui descritas, de forma sucinta, são responsáveis pela possibilidade de usar íons Ln^{3+} como termómetros, tal como se descreve a seguir.

2.3. Termometria molecular

Nesta secção será abordado o caso de termómetros luminescentes baseados na emissão de materiais ou complexos baseados em íons Ln^{3+} . A determinação da temperatura depende de repetidas manifestações físicas dos efeitos a nível molecular e pode ser realizada por vários métodos, dependendo da natureza do contacto existente entre o sensor e o objeto de análise. Nesse sentido, os métodos não invasivos, como a termometria luminescente, apresentam vantagens sobre os tradicionais métodos invasivos onde o objeto e o sensor estão em contacto direto. Dessas vantagens, salientam-se a elevada sensibilidade de deteção ($< 10 \% \text{ K}^{-1}$) e resolução espacial ($< 150 \text{ nm}$) com tempos curtos de aquisição ($< 10^{-1} \text{ s}$) [43], [44].

A maior parte dos termómetros luminescentes funciona com recurso à análise da variação (tipicamente diminuição) da intensidade de emissão dos íons Ln^{3+} com o aumento da temperatura, devido à ativação térmica dos processos de decaimento não radiativos [43]. Não obstante, a determinação da temperatura pode realizar-se não só através de medidas da intensidade de emissão, como, também, pelo deslocamento espectral de uma dada transição ou pela determinação de tempos de vida, através dos perfis de decaimento dos estados excitados de emissão [44]. Na **Figura 2.5** estão representados exemplos de diferentes tipos de termómetros luminescentes, de acordo com as características espectrais analisadas.

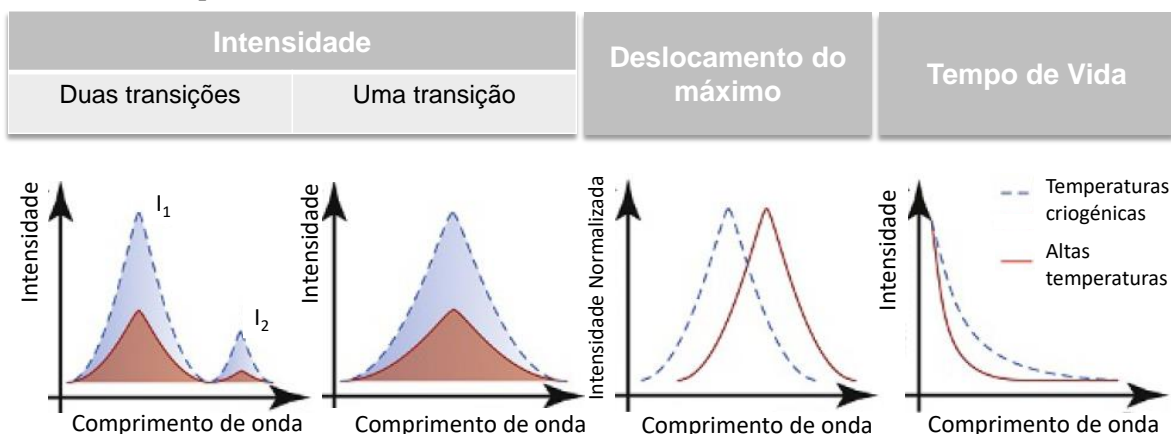


Figura 2.5 – Classificação dos termómetros luminescentes, com base no rácio de intensidades, no deslocamento do máximo e na determinação dos tempos de vida. Adaptado de [44].

Os termómetros luminescentes baseados na dependência térmica dos tempos de vida e na taxa de intensidades envolvendo duas transições são os mais amplamente utilizados. No entanto, os termómetros baseados na taxa de intensidades apresentam algumas vantagens sobre os anteriores, uma vez que não necessitam de tempos tão longos de aquisição, técnicas de pós-processamento ou de sistemas instrumentais tão complexos. Portanto, é, então, necessário converter as intensidades de emissão em temperatura e quantificar o desempenho dos termómetros luminescentes baseados na taxa de intensidades [44].

A conversão da intensidade integrada em temperatura é realizada através do parâmetro termométrico, Δ , definido como:

$$\Delta = \frac{I_1}{I_2} \quad (2.14)$$

onde I_1 e I_2 são as áreas integradas das duas transições selecionadas. Esta é a forma mais usual de definir o parâmetro anterior, no entanto, existem outras definições empíricas.

Para avaliar o desempenho de um termómetro luminescente são avaliados quatro outros parâmetros: sensibilidade térmica relativa; a incerteza associada à temperatura; a resolução espacial e temporal; a repetibilidade e reprodutibilidade.

A sensibilidade térmica relativa, S_r , indica a variação relativa de Δ por alteração de grau de temperatura e é definida por:

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \quad (2.15)$$

S_r é expressa em unidades de % por Kelvin de temperatura, $\% \text{ K}^{-1}$. Este parâmetro é bastante utilizado para comparar diferentes tipos de termómetros, devido ao facto de ser independente da sua natureza, permitindo assim a comparação direta de diferentes amostras em termos quantitativos [44].

A incerteza associada à temperatura, δT , traduz-se na menor alteração de temperatura capaz de ser detetada pelo termómetro e pode ser expressa através da S_r , do seguinte modo:

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta \Delta}{\Delta} \quad (2.16)$$

de notar que o δT depende da montagem experimental e do desempenho do termómetro, quantificado pela sensibilidade relativa [44].

A resolução espacial de uma medição (δx) é definida como a distância mínima entre pontos que apresentem uma diferença de temperatura superior a δT (ou de forma equivalente, superior a δS_r). Apresenta-se da seguinte forma:

$$\delta x = \frac{\delta T}{|\vec{\nabla} T|_{max}} \quad (2.17)$$

onde $|\vec{\nabla} T|_{max}$ é o gradiente máximo de temperatura ao longo de uma dada direção.

A resolução temporal (δt) representa o menor intervalo de tempo entre medições que apresentem uma diferença de temperatura superior a δT :

$$\delta t = \frac{\delta T}{\left| \frac{dT}{dt} \right|_{max}} \quad (2.18)$$

onde $\left| \frac{dT}{dt} \right|_{max}$ é a alteração de temperatura máxima por unidade de tempo [44].

As resoluções espacial e temporal assumem grande relevância em áreas que exigem uma discriminação de temperatura mais detalhada como a microeletrónica, a microeletromecânica e

sensores biológicos. Não obstante, a determinação destes parâmetros não foi realizada no âmbito desta dissertação, pois estão fora do campo de interesse para a metodologia utilizada.

A repetibilidade de um sensor termométrico traduz a variação em medições consecutivas realizadas sob condições idênticas. Uma dada medida é considerada “repetível” se, em diferentes medições (ciclos) realizadas sob as mesmas condições, se obtém o mesmo resultado, dentro de uma margem de erro definida como aceitável para a aplicação em questão. A repetibilidade da leitura do termómetro, num ciclo de temperatura, é quantificada através da seguinte expressão:

$$R = 1 - \frac{\max(|\Delta_c - \Delta_i|)}{\Delta_c} \quad (2.19)$$

onde Δ_c é a média do parâmetro termométrico (retirado da curva de calibração) e Δ_i é o valor do parâmetro termométrico em cada medida, a cada temperatura.

A reprodutibilidade traduz a variação dos resultados obtidos, sendo as medições realizadas sob condições distintas. A alteração dessas condições pode resultar de medições realizadas por observadores distintos, novos métodos de aquisição ou do equipamento utilizado. A repetibilidade e reprodutibilidade são duas componentes de precisão associadas ao sistema de medição, apresentando-se como uma das preocupações principais da engenharia de sensores [44].

De um modo geral, um sistema termométrico pode ser classificado como primário ou secundário. Um sistema primário é caracterizado por uma equação de estado bem definida que relaciona de forma direta um valor experimental à temperatura absoluta, sem necessidade de calibração [44]. Por oposição, um termómetro secundário necessita de ser calibrado por uma temperatura bem conhecida. Um exemplo de termómetros secundários são os complexos $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ incorporados em matrizes híbridas. No campo destes termómetros as maiores tendências de evolução do parâmetro termométrico com a temperatura são [44]:

- I. Emissão provenientes de um único centro, modelada por uma curva exponencial.
- II. Emissão provenientes de dois centros diferentes, modelada por uma curva sigmóide (*S-shaped*).

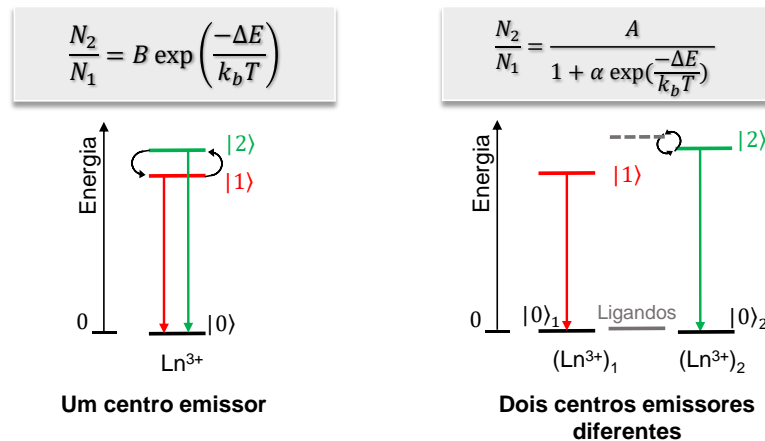


Figura 2.6 – Ilustração de dois tipos de mecanismo de emissão em termómetros luminescentes. Com N_1 e N_2 a representarem, respetivamente, a população nos níveis |1> e |2>. Adaptado de [44].

Um caso particular de especial interesse para esta dissertação é o de um termómetro luminescente, cujo parâmetro termométrico envolve a taxa de intensidades de duas transições provenientes de dois centros emissores distintos (**Figura 2.6**). Este é o caso de iões Ln^{3+} inseridos

numa matriz híbrida orgânica-inorgânica. De forma original, será proposta a utilização de coordenadas de cor de emissão na formulação do parâmetro termométrico e a definição de um novo termómetro luminescente primário. Os termómetros primários podem superar as limitações dos termómetros secundários, uma vez que, o parâmetro de calibração intrínseco é dependente de grandezas conhecidas, sendo calculado sem necessidade de calibração do material. De referir que, embora tenham sido reportados, até então, vários exemplos destes termómetros, os termómetros luminescentes primários são ainda escassos. Por esse motivo, a procura por termómetros primários é uma das questões relevantes na área da termometria luminescente. Até onde se conhece, existem apenas quatro [45]–[48] destes termómetros na literatura, onde, em dois dos quais [45], [46], o parâmetro termométrico é descrito pela lei de Varshni.

3. Códigos QR luminescentes

Os códigos QR luminescentes serão baseados em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos modificados pela adição de complexo de iões Ln^{3+} . A escolha dos materiais híbridos (di- e tri-ureiasils, **Figura 3.1**) baseou-se no facto destes serem facilmente processados à temperatura ambiente (fator tecnologicamente relevante a nível energético e de simplicidade do processo), com espessura e forma controlada, são flexíveis e, em simultâneo, possuem estabilidade térmica e mecânica [49]–[51]. Ou seja, estes materiais combinam as propriedades da fase orgânica (flexibilidade e maleabilidade) com as da fase inorgânica (estabilidade mecânica e térmica reforçadas face a materiais poliméricos puramente orgânicos). São ainda recicláveis e permitem a incorporação de centros ópticamente ativos, como os iões Ln^{3+} . Uma camada luminescente baseada nesses centros ópticamente ativos só é ativada sob iluminação ultravioleta (UV) e, quando depositada na forma de um código QR, confere-lhe maior segurança no armazenamento da informação, uma vez que a descodificação passa a ter carácter restrito, mantendo a transparência sob iluminação natural.

3.1. Síntese

A síntese dos complexos híbridos utilizados foi desenvolvida pelo método de sol-gel em estreita colaboração com o Doutor Lianshe Fu, Investigador Principal do laboratório associado CICECO - Instituto de Materiais de Aveiro e do Departamento de Física, da Universidade de Aveiro, com a Doutora Sandra Correia, bolsista de pós-doutoramento do laboratório associado CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro e do Departamento de Física, da Universidade de Aveiro e o Mestre João Ramalho, aluno do programa doutoral em Engenharia Física, do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, que colaborou na impressão dos códigos QR.

Complexo $\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

O $\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (3Cl-acac = 3-chloro-2,4-pentanodiona) foi preparado de acordo com o detalhado em [19]. Dissolveram-se em 5 mL de H_2O , uma mistura de 1 mmol de $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de térbio, Sigma-Aldrich) e 3 mmol de 3-cloro-2,4-pentanodiona. Ajustou-se a 7 o valor do pH da solução resultante, adicionando a quantidade necessária de solução aquosa de NaOH (hidróxido de sódio, 10 % p/v). A mistura obtida foi agitada por 3 h, à temperatura ambiente, a fim de se obter o complexo $\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Os produtos sólidos resultantes foram filtrados, lavados com água e secos em dessecadores, à temperatura ambiente. A estrutura molecular do $\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ está representada na **Figura 3.1.c**.

Complexo $\text{Eu}_{0,25}\text{Tb}_{0,75}(\text{tfac})_3(\text{H}_2\text{O})$

O complexo $\text{Eu}_{0,25}\text{Tb}_{0,75}(\text{tfac})_3(\text{H}_2\text{O})$ (tfac=1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona) foi sintetizado de acordo com o descrito na literatura [54], [55]. Primeiramente, foram adicionados 0,37 mL (3,0 mmol) de tfac (Sigma-Aldrich) a 10 mL de água. Adicionou-se, ainda, uma certa quantidade de uma solução diluída de amónio (1,0 mol/L), originando a formação de uma solução de duas fases. Esta mistura foi agitada, à temperatura ambiente, até ser obtida uma solução homogénea. O valor de pH manteve-se em torno de 8. Seguidamente, foram adicionados 91,6 mg de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) e 280,1 mg de $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) a 15 mL de água, formando-se um precipitado. A mistura foi, novamente, agitada a 50°C e armazenada, à temperatura ambiente, durante cerca de 12 h. O

precipitado formado foi, posteriormente, removido por filtração, lavado com água e seco a 60°C [19]. A estrutura molecular do complexo orgânico $\text{Eu}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}(\text{tfac})_3(\text{H}_2\text{O})$ encontra-se também representado na **Figura 3.1.d**.

Complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

O complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (tta =4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona) foi sintetizado de acordo com o descrito na literatura [52], [53]. O $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de európio, Sigma-Aldrich, 99%) e o 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona (Htta, Sigma-Aldrich) foram utilizados tal como recebidos; dissolveu-se 1 mmol (0,3662 g) de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 1,5 mL de EtOH (etanol, Fisher Scientific, 99,9%), sob agitação. Posteriormente adicionou-se 3 mmol (0,6664 g) de Htta, gota-a-gota, à solução de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvida em etanol. O pH desta solução foi ajustado entre 6-7 através da adição de uma quantidade controlada de uma solução de NaOH (Merk, 98%) dissolvida em etanol. A mistura resultante foi submetida a agitação durante 24 h, à temperatura ambiente. Pode observar-se a estrutura molecular deste complexo orgânico na **Figura 3.1.e**.

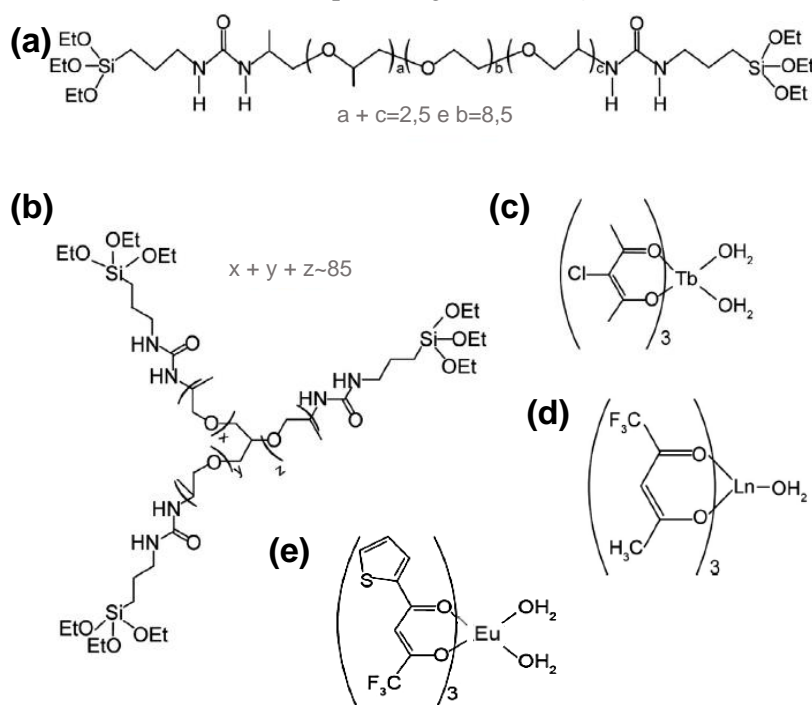


Figura 3.1 - Esquema da estrutura química dos precursores não hidrolisados (antes de reações de sol-gel) dos híbridos orgânicos-inorgânicos, (a) di-ureasil, $b = 8,5$ e $a + c = 2,5$ e (b) tri-ureasil, $x + y + z \sim 85$ e dos complexos, (c) $\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, (d) $\text{Ln}(\text{tfac})_3(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$ ou Tb) e (e) $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, onde tta =4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona; acac =3-cloro-2,4-pentanodiona; tfac =4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona. Adaptado de [19].

Híbridos di-ureasil e tri-ureasil modificados pelos complexos

A matriz do híbrido orgânico-inorgânico di-ureasil, d-U(600), é formada por cadeias de poliéter (com massa molecular média de 600 g mol^{-1}) ligadas covalentemente por pontes de ureia ao esqueleto inorgânico baseado em silício.

A síntese dos materiais híbridos envolveu duas fases. Na primeira, procedeu-se à adição de 1,0 g (1,67 mmol) de Jeffamine® ED-600 (Sigma-Aldrich, 97%) a 1,0 mL de THF (tetrahydrofurano seco,

Sigma-Aldrich, 99,9%). A solução resultante da mistura anterior foi agitada, à temperatura ambiente, por 10 minutos. Ainda sob agitação, foram adicionados 0,866 mL (3,34 mmol) de isocianatopropiltrietoxisilano (ICPTES, Sigma-Aldrich, 95%), numa razão molar de 1:2. O sol resultante foi agitado, por 24 h e à temperatura ambiente, resultando na evaporação do THF e na obtenção do precursor híbrido não hidrolisado, d-UPTES(600), **Figura 3.1.a**. A razão molar d-UPTES(600):H₂O é igual a 1:6.

Na segunda fase da síntese de di-ureasil dopado com Eu_{0,25}Tb_{0,75}(tfac)₃(H₂O), foram adicionados 0,75 mL de EtOH (Sigma-Aldrich) a 1,0 g (0,914 mmol) de d-UPTES(600) e agitou-se a mistura, por 10 minutos, à temperatura ambiente. Depois, foram adicionados 5 mg do complexo Eu_{0,25}Tb_{0,75}(tfac)₃(H₂O), **Figura 3.1.d**, dissolvidos em 0,75 mL de CHCl₃ (clorofórmio, Sigma-Aldrich) e a solução resultante foi submetida a 10 minutos de agitação. Depois, uma determinada quantidade de água acidificada com ácido clorídrico (pH=2) foi adicionada sob agitação, de forma a catalisar a hidrólise e a reação de condensação. O material resultante foi agitado à temperatura ambiente por mais de 2 h.

Na preparação do complexo híbrido di-ureasil dopado com Eu(tta)₃.(H₂O)₂, foram adicionados 10 mL de EtOH (Sigma-Aldrich) a 5,0 g (0,914 mmol) de d-UPTES(600) e agitou-se a mistura, por 10 minutos, à temperatura ambiente. De seguida, adicionou-se 50 mg de complexo Eu(tta)₃.(H₂O)₂, e a solução resultante foi submetida a 10 minutos de agitação. Em seguida foram adicionados 0,002 mL de HCl (0,1 M) sob agitação.

O híbrido orgânico-inorgânico tri-ureasil, t-U(5000), é um material tripodal reticulado por pontes de ureia e a sua síntese processa-se, também, em duas fases. A primeira fase é idêntica à descrita para o d-U(600), excetuando a utilização da solução Jeffamine® T-5000, que apresenta uma estrutura em cadeia ramificada com grupos amina localizados no fim de cada ramo e massa molecular de 5000 (Huntsman). A estrutura molecular do precursor não hidrolisado, TUPTES(5000) está ilustrada na **Figura 3.1.b**. A razão molar do Jeffamine® T-5000:ICPTES é 1:3. A solução resultante foi evaporada e mantida em refluxo a 80°C, por 24 h. O solvente THF evaporou por meio de um evaporador rotatório, sob baixa pressão. A razão molar t-UPTES(5000):H₂O é 1:9. Na segunda fase, manteve-se, durante 20 minutos, sob agitação magnética, uma solução de Tb(3Cl-acac)₃(H₂O)₂ (5,8 mg; 0,01mmol) e 1mL de etanol (Fisher Scientific, 99,9%). De seguida foram adicionados 2 g de t-UPTES(5000) e 25 µL de água e agitou-se por 15 minutos. Depois foram adicionados 50µL de HCl 0,5 M (Sigma Aldrich, 37%), visando a diminuição do pH de 9 para 2 e, assim, diminuindo o tempo necessário para a transição sol-gel se realizar. Desta forma, o material resultante completou essa transição em aproximadamente 3 h a uma temperatura de 40°C. Depois, o material foi mantido em refluxo a 80°C por 24 h. A **tabela 2.1** identifica os materiais preparados e usados no processamento dos códigos QR, bem como a nomenclatura seguida neste documento.

Tabela 2.1 – Designações atribuídas aos híbridos orgânicos-inorgânicos dopados com os complexos de iões Ln³⁺, usados na produção de códigos QR.

Híbrido Hospedeiro	Complexo Adicionado	Designação
di-U(600)	Ln(tfac) ₃ (H ₂ O), Ln=Eu,Tb	dU6EuTb
	Eu(tta) ₃ .(H ₂ O) ₂	dU6Eu
tri-U(5000)	Tb(3Cl-acac) ₃ (H ₂ O) ₂	tU5Tb

3.2. Processamento

Para gerar os códigos QR utilizou-se o programa *OnBarcode.com* [3] de codificação online, onde foram escolhidos parâmetros como a versão de código, o valor de correção de erro, a dimensão dos módulos e a mensagem a codificar. Todos os códigos QR gerados são de versão 1 (21×21 módulos), com nível de correção de erro L (baixo).

Códigos QR em substrato

Foram utilizados dois substratos diferentes para a inscrição dos códigos QR: polimetil-metacrilato (PMMA) e acetato (**Figura 3.2**). Os primeiros foram impressos em duas impressoras 3D diferentes (Maker-Bor Replicator 2 e Ultimaker 2 Extended+) com a mensagem “Measure the temperature” e dimensão de $3 \times 3 \text{ cm}^2$, com $5,0 \times 10^{-4} \text{ m}$ de espessura, para que a transparência do material fosse assegurada. A fim de conferir propriedades luminescentes aos códigos impressos em PMMA, estes foram imersos numa solução dU6EuTb. A imersão do substrato foi realizada com recurso a um sistema de deposição por imersão do substrato, desenvolvido na Universidade de Aveiro, a uma velocidade de imersão de $1,4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$. Após este processo, os códigos luminescentes resultantes foram colocados num forno a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, por 48 h.

De forma a aumentar a transparência do substrato, bem como as suas propriedades mecânicas (maleabilidade) foram, também, produzidos códigos QR em acetato, com as seguintes mensagens: *Aveiro Institute of Materials*, *Instituto de Telecomunicações* e *University of Aveiro*. A inscrição foi realizada através de recorte a LASER², originando códigos com dimensão de $5 \times 5 \text{ cm}^2$, com $2,0 \times 10^{-4} \text{ m}$ de espessura. Estes foram revestidos pela camada luminescente, também, pelo método de imersão de substrato, numa solução de dU6EuTb, de forma idêntica ao descrito para o substrato de PMMA. A velocidade média de imersão foi de $1,5 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, num total de 5 imersões consecutivas. Seguidamente, os códigos luminescentes permaneceram no interior de um forno a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, por 48 h. Alternativamente, num dos códigos, alterou-se o método de deposição, visto que estes não apresentavam uma camada luminescente uniforme, dada a baixa viscosidade da solução híbrida. Optou-se, neste caso, por colocar o código em plano horizontal e pintar, com a solução dU6EuTb, a sua superfície. Desta forma obteve-se maior quantidade de material depositado e uniformidade na deposição. Este código foi colocado no interior de um forno a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, por 48 h.

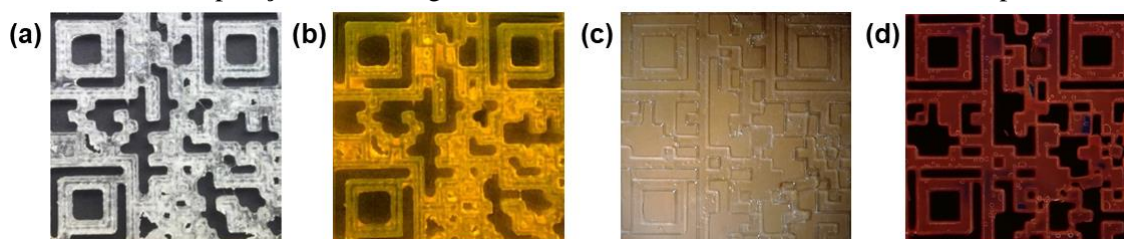


Figura 3. 2 – Fotografias de códigos QR baseados em dU6EuTb impressos em PMMA com dimensões $3 \times 3 \text{ cm}^2$ sobre fundo preto exposto (a) à luz ambiente e (b) sob excitação UV, à temperatura ambiente; e impresso em acetato com dimensões $5 \times 5 \text{ cm}^2$ sobre uma placa de cobre (c) à luz ambiente e (d) sob excitação UV, à temperatura ambiente.

² Laser com comprimento de onda de emissão de 445 nm, com as seguintes especificações: Potência 1,6 W; velocidade máxima de rotação 200 mm/s; até $383 \times 367 \text{ mm}^2$ de superfície de gravação; microcontrolador MegaPi e peças de liga de alumínio anodizado.

Códigos QR em papel

Visando a produção de um código QR, através de um processo rápido, tecnologicamente acessível e de baixo custo, foi adquirida uma impressora comum de jato de tinta, modelo Brother DCP-J562DW, que permitisse a impressão de códigos luminescentes diretamente sobre papel (ou outro suporte físico) [56]. Foram impressos códigos com as mensagens “The UV dose is” e “The temperature is”, de dimensões $4 \times 4 \text{ cm}^2$, em papel comum de impressão (80 g/m^2). Foram depois impressos novos códigos de dimensões idênticas em papel *Adagio* (80 g/m^2), *Fabia* (90 g/m^2) e *Ingres* (90 g/m^2), com mensagens de redirecionamento para *links* diversos^{3,4,5,6}.

Um dos objetivos subjacentes a esta dissertação foi a avaliação e otimização dos vários parâmetros experimentais que permitissem a impressão de códigos luminescentes com emissão satisfatória. A primeira fase, deste processo de otimização, consistiu em adaptar uma impressora convencional de jato de tinta à impressão de materiais, dado que o grupo de investigação onde se realizou este trabalho não possuía esta capacidade. A metodologia de impressão utilizada teve por base o reportado na literatura [56]. A impressora Brother DCP- J562DW possui quatro tinteiros, para as cores azul ciano, magenta, amarelo e preto (CMYK), permitindo o uso individual de cada um deles. Esta impressora tem a capacidade de receber tinteiros recarregáveis, onde foram colocadas as soluções dU6EuTb, dU6Eu e tU5Tb. Para evitar contaminações por parte da tinta presente nos tubos de impressão, antes de se iniciarem as impressões foi realizada uma limpeza exaustiva com uma solução surfactante Octopus®, própria para o efeito. As soluções de dU6EuTb, dU6Eu e tU5Tb foram colocadas em tinteiros recarregáveis com o auxílio de filtros descartáveis de $0,45 \mu\text{m}$, para evitar a entrada de contaminantes nos tubos da impressora e o entupimento à saída do tinteiro. Cada tinteiro foi, apenas, reutilizado se preenchido com uma solução da mesma natureza da inicial, sendo que os tinteiros de tinta originais foram descartados para, mais uma vez, evitar contaminações. As impressões foram realizadas na opção de melhor qualidade de impressão. Para imprimir um código QR de dimensões $4 \times 4 \text{ cm}^2$ foi utilizada uma pequena quantidade de material ($< 8 \text{ mL}$). Não obstante, são necessários cerca de 15 mL de material para encher cada um dos tinteiros (23 mL no tinteiro preto, de maiores dimensões), devido ao sistema ótico de deteção de nível de tinta.

Numa primeira fase, foram testadas soluções de híbrido de diferentes viscosidades, de forma a avaliar qualitativamente uma gama que permitisse a impressão e, em simultâneo, depositar uma quantidade satisfatória de material. O pH destas soluções foi comparado com o da solução de limpeza Octopus®, de forma a compreender se esta propriedade química poderia comprometer a impressão deste material. A análise de pH com indicador universal revelou que os valores obtidos são idênticos, em torno do 6-7. Posteriormente, foram preparadas soluções de dU6EuTb, dU6Eu e tU5Tb. Foram realizadas impressões com diferentes soluções, de forma a otimizar a eficiência de emissão dos códigos impressos. Numa segunda fase, estudou-se de forma qualitativa o tipo de papel que favorece a emissão dos códigos. Para tal, foram tidos em conta parâmetros como a capacidade de absorção do papel, a sua espessura e a região de emissão quando excitado no UV (preferencialmente fora da região da luz visível). O processo de otimização da impressão foi concluído com sucesso ao fim de três meses de trabalho, tal como se ilustra na **Figura 3.3**, que mostra imagens de códigos QR impressos com materiais luminescentes a emitir em diferentes regiões, na zona do visível, do espectro eletromagnético. Na fase final deste processo foi possível imprimir códigos QR luminescentes

³ <http://www.lx.it.pt/~pandre/notas/nota.php/?nserie=X04039946129&valor=500>.

⁴ <http://www.lx.it.pt/~pandre/notas/nota.php/?nserie=S11125132567&valor=100>.

⁵ <https://goo.gl/EKY9TR>.

⁶ <http://www.lx.it.pt/~pandre/notas/nota.php/?nserie=X011256337039&valor=200>

multiplexados (**Figura 3.3.c**), cujos módulos foram impressos com geometria padrão (quadrados) e geometria circular. Deste modo, a leitura dos códigos QR multiplexados é facilitada. A **Figura 3.3.d** ilustra uma das impressões realizadas em modelos de notas de 100, 200 e 500 €, demonstrando o potencial dos códigos QR impressos como marcadores de segurança.

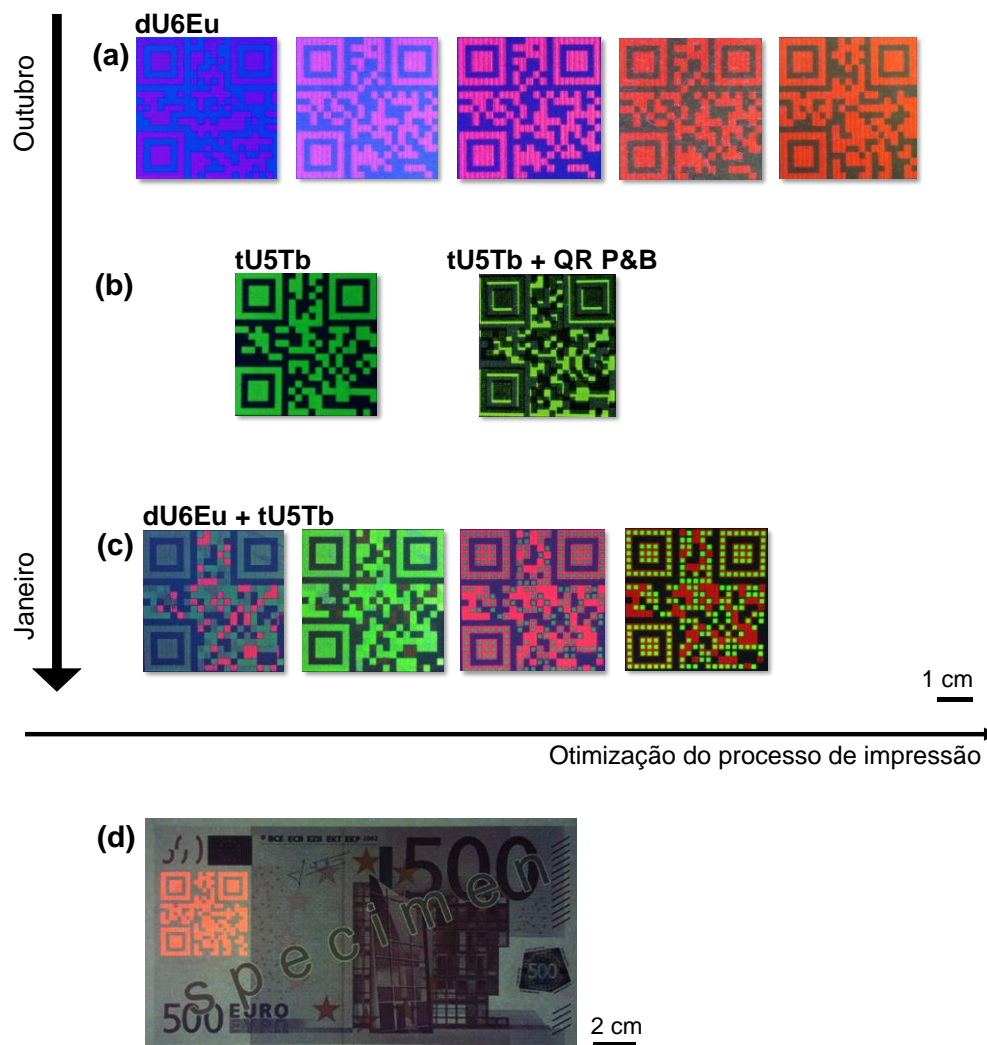


Figura 3.3 – Fotografias sob iluminação UV ilustrando o processo de otimização da impressão de códigos QR com (a) o complexo dU6Eu; (b) código impresso com tU5Tb e multiplexagem desse código com outro monocromático (QR P&B); (c) multiplexagem de dois códigos QR luminescentes, um impresso com dU6Eu e outro com tU5Tb; (d) Exemplo de um dos códigos impressos com dU6Eu numa nota de 500€, ilustrando o conceito de utilização de códigos QR como marcadores de segurança.

4. Multiplexagem em cor

4.1. Identificação da cor do pixel

A cor dos pixéis de qualquer imagem pode ser representada no espaço tridimensional, correspondendo a cada eixo ortogonal cada uma das três coordenadas de cor primárias: R (vermelho), G (verde) e B (azul). A intensidade do pixel de uma imagem de um código QR, capturada com um dispositivo baseado num CCD (abreviatura da designação em língua inglesa *charged-coupled device*), é representado por uma variável aleatória no espaço a uma dimensão (uma coordenada de cor). Para um grande número de amostras, o histograma de intensidades desta variável aleatória é descrito por uma função densidade de probabilidade (*pdf*) Gaussiana de valor esperado (μ) e variância (σ^2). A variância decorre do granitado (*speckel*) e do ruído branco Gaussiano arbitrário associados à aquisição das imagens [20].

As imagens formadas por pixéis com mais de uma cor exibem um histograma de intensidade unidimensional com mais de um agrupamento de pixéis em torno do valor médio, cada um dos quais descrito por uma função densidade de probabilidade (*pdf*) Gaussiana. O critério de decisão de máxima verosimilhança pode ser utilizado para determinar que cor é atribuída a um determinado pixel, como função da intensidade. Toma-se, como exemplo, uma imagem, cuja amostra de pixéis apresenta dois conjuntos aglomerados (duas cores) no histograma de intensidades unidimensional, com *pdfs* centradas em A e B, respetivamente, com variâncias de σ_A^2 e σ_B^2 . Considera-se que cada cor possui, *a priori*, probabilidade p_A e p_B . A probabilidade de erro associada à identificação incorreta da cor do pixel é determinada como:

$$p_{error}(\lambda) = \frac{p_B}{\sqrt{2\pi\sigma_B^2}} \int_{-\infty}^{\lambda} \exp\left(-\frac{(x-B)^2}{2\sigma_B^2}\right) dx + \frac{p_A}{\sqrt{2\pi\sigma_A^2}} \int_{\lambda}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x-A)^2}{2\sigma_A^2}\right) dx \quad (4.1)$$

onde λ é o nível de decisão. A probabilidade de erro pode ser minimizada para um nível de decisão ótimo, λ_{opt} , dado por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_{opt} = \frac{A+B}{2}, \sigma_A = \sigma_B \wedge p_A = p_B \\ \lambda_{opt} = \frac{-(A\sigma_B^2 - B\sigma_A^2) \pm 2\sqrt{(A\sigma_B^2 - B\sigma_A^2)^2 - (\sigma_A^2 - \sigma_B^2)(B^2\sigma_A^2 - A^2\sigma_B^2 - 2\sigma_A^2\sigma_B^2 \ln(\frac{p_B\sigma_A}{p_A\sigma_B}))}}{(\sigma_A^2 - \sigma_B^2)}, \\ \sigma_A \neq \sigma_B \wedge p_A \neq p_B \end{array} \right. \quad (4.2)$$

A probabilidade de erro para o nível de decisão ótimo pode ser obtida, resolvendo a equação (4.1). Considerando o caso em que, tanto os valores das probabilidades associadas a cada cor, como as variâncias do ruído são iguais ($p_A = p_B$ e $\sigma_A^2 = \sigma_B^2 = \sigma^2$), a probabilidade de erro é dada por:

$$p_{error} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{B-A}{2\sqrt{2}\sigma}\right) \quad (4.3)$$

onde $\operatorname{erfc}(\cdot)$ representa a função de erro complementar. Estes valores de nível de decisão ótimo podem ser aplicados como um limiar para identificar os pixéis em cada componente RGB [19].

4.2. Multiplexagem dos códigos QR

O trabalho desenvolvido nesta dissertação pretende, de forma complementar, usar a multiplexagem em cor de códigos QR para simultaneamente aumentar a capacidade de armazenamento de informação e codificar essa informação sob a forma de acesso restrito. A utilização de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos dopados com iões lantanídeos (Ln^{3+}) luminescentes no desenho de códigos QR permitirá adicionar propriedades de monitorização, em tempo real, de parâmetros físicos, como por exemplo, a temperatura ou a dose de radiação UV.

Na **Figura 4.1** é representado o esquema de leitura seletiva de um código QR luminescente. O acesso e leitura pública é conseguido sob luz ambiente, com recurso a qualquer leitor padrão, disponível para dispositivos móveis. O acesso restrito é possível sob iluminação UV e através de uma aplicação adequada, também, de domínio restrito (esta última parte não foi contemplada neste trabalho). Assim, consegue-se um código QR com diferentes níveis de utilização (público e restrito), capaz de autenticar, certificar, validar e rastrear em tempo real documentos ou bens.

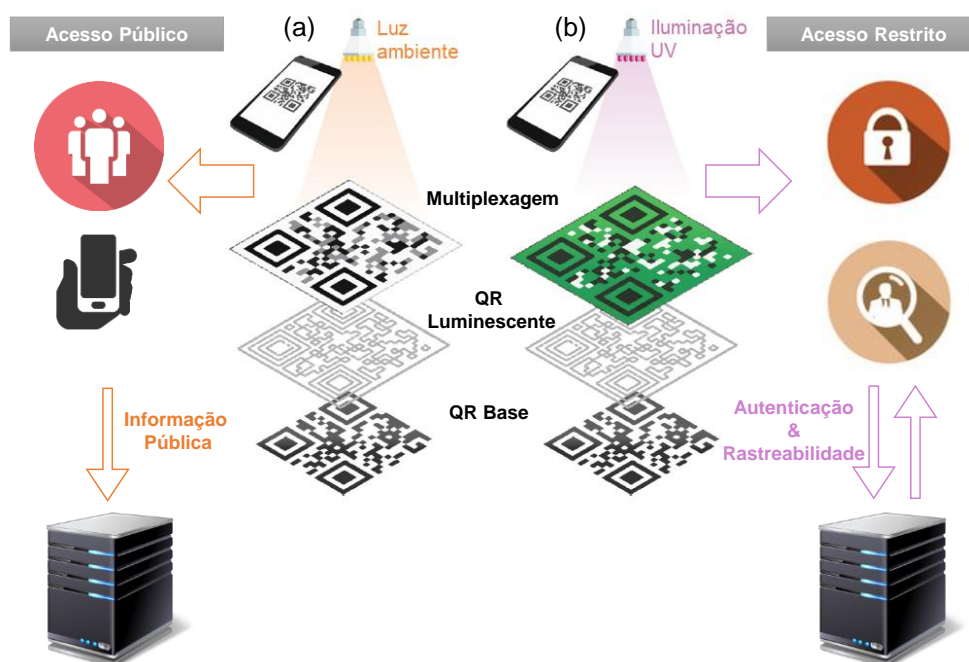


Figura 4.1 – Esquema ilustrativo da utilização de um código multiplexado em cor num sistema de leitura e comunicação de acesso (a) público e (b) restrito.

Com o trabalho desenvolvido, pretende-se que os códigos QR luminescentes sirvam como etiquetas inteligentes, com capacidade de armazenar maior quantidade de informação e de forma mais didática e apelativa para o utilizador. Nesse sentido, visa-se a produção de sensores de temperatura e radiação UV, baseados na multiplexagem de códigos QR com capacidade de armazenamento aumentada, face ao código preto e branco convencional. A estratégia adotada para multiplexar códigos QR distintos passou por sobrepor um código QR luminescente a um outro código base distinto. Quando expostos à luz ambiente, apenas o código base a preto e branco pode ser lido, uma vez que o código luminescente é transparente. Quando iluminados com radiação UV, o código em substrato torna-se efetivamente luminescente permitindo a multiplexagem em cor, resultante da sobreposição dos dois códigos. A **Figura 4.2** é representativa do método de multiplexagem em cor destes códigos. As imagens foram capturadas com uma câmara de telemóvel de $f/1,9$ de abertura de lente e um sensor de dimensão $1/2,6''$, resolução máxima de 13 MP. Na **Figura 4.2.a** é visível o

código QR base sobreposto por outro código luminescente de tU5Tb, com iluminação natural. Quando iluminados com radiação UV, o código luminescente apresenta uma cor verde brilhante, como mostrado na **Figura 4.2.b**. Essa emissão resulta das transições intra- $4f^8$ $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-2}$ do íon Tb^{3+} , **Figura 4.2.c**, com coordenadas de cor de emissão CIE (0,28; 0,61), na região verde-amarelado do espectro, **Figura 4.2.d**. É, sempre, possível distinguir o código QR base, tanto sob iluminação natural como UV, devido à transparência do PMMA e da camada de híbrido orgânico-inorgânico, tornando possível a multiplexagem da informação individual de cada código QR [19].

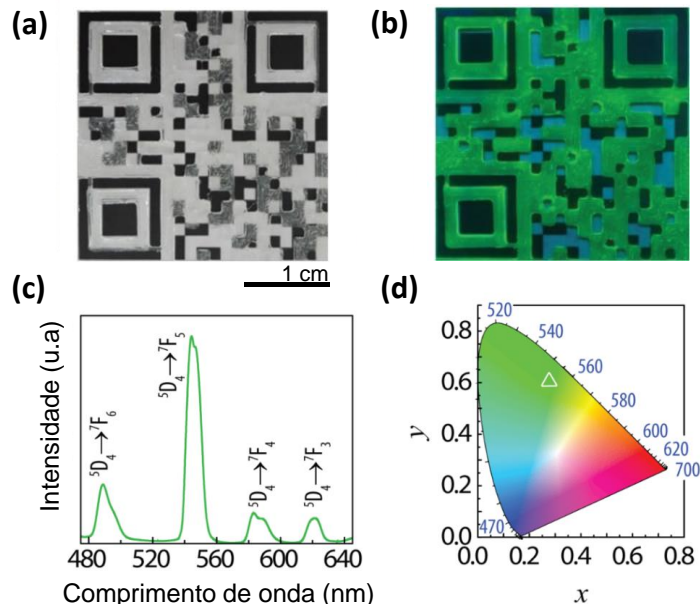


Figura 4.2 – Códigos QR branco-preto e luminescente multiplexados expostos a (a) luz ambiente e (b) iluminação UV (com as mensagens “UA” e “IT”, respectivamente); (c) Espectro de emissão da camada de híbrido tU5Tb excitado a 360 nm; (d) Diagrama de cor CIE onde são apresentadas as coordenadas de cor de emissão. Figura publicada em [19].

A partir dos resultados experimentais são esperados dois cenários: i) sob iluminação natural, o material luminescente não emite e, portanto, apenas o código base a preto e branco é visível, ou ii) com exposição à radiação UV, o código QR luminescente emite luz verde e, desta forma, obtém-se um código de cor multiplexado, como resultado da mistura de módulo pretos e brancos com a cor de emissão característica do material. O esquema multiplexado resultante aumenta em dobro a capacidade de codificar informação, como será descrito quantitativamente adiante.

A abordagem quantitativa requer que as imagens dos códigos QR (**Figura 4.2.a, b**) sejam sujeitas a tratamento, isto é, os limites do código (incluindo as *quiet zones*⁷) são cortados e cada módulo é individualmente recortado para eliminar as extremidades e isolar os pixels centrais (matriz). Depois, é aplicada a função *mode* do MATLAB® à matriz de pixels de cada módulo, permitindo definir cada módulo com um único valor RGB e, assim, gerar o espaço ortogonal 3D representado na **Figura 4.3.b**. Note-se que a imagem da **Figura 4.2.a** é monocromática e o histograma de intensidade absoluta é $I = \sqrt{R^2 + G^2 + B^2}$, cuja *pdf* apresenta três picos (legendados de 1-3), na **Figura 4.3.a**. Os três picos estão associados aos módulos ativos do código QR base,

⁷ Área circundante aos módulos do código QR que é deixada em branco de forma a que o leitor consiga identificar os limites do código.

cobertos pelos módulos inativos (espaços livres) do código QR em PMMA (pico 1), ou pelos módulos ativos, também, do código em PMMA (pico 2). O pico 3 corresponde aos módulos brancos inativos do código QR base (independentemente da sobreposição de módulos que surge, devido ao código QR de PMMA estar situado sobre o código base). Aplicando o critério de decisão de máxima verossimilhança entre o pico 2 e 3, é possível identificar o estado (ativo ou inativo) dos módulos do código QR base. Os módulos com valores de intensidade superiores ao nível de decisão ótimo ($\lambda_{opt}=148$) são identificados como inativos e todos os outros como ativos. O nível de decisão ótimo foi estimado pela equação (4.2), usando os parâmetros (média e variância) obtidos pelo ajuste a *pdfs* Gaussianas nos histogramas dos picos supramencionados [19].

O espaço de cor ortogonal 3D da **Figura 4.2.b** mostra que a coordenada vermelha (R) possui pouca expressão, conforme apresentado na **Figura 4.3.b**. Deste modo, a análise será focada num espaço 2D representativo apenas das coordenadas azul (B) e verde (G), como mostrado na **Figura 4.3.c**. Esta figura mostra a presença de três agrupamentos de pontos diferentes, correspondentes a três cores diferentes presentes na **Figura 4.2.b** (preto, verde e azul). A cor verde corresponde ao módulo ativo do código QR em PMMA (independentemente do estado do módulo do código QR base). A cor azul (resultante da emissão do papel, quando iluminado com radiação UV) corresponde ao módulo inativo do código QR base sobreposto pelo módulo inativo do código QR em PMMA. A cor preta (k) corresponde ao módulo ativo do código QR base sobreposto pelo módulo inativo do código QR em PMMA. Os histogramas para o espaço 2D e o ajuste a uma *pdf* Gaussiana estão representados na **Figura 4.3.c** com um valor λ_{opt} obtido pelo critério de decisão da máxima verossimilhança (equação (4.2)).

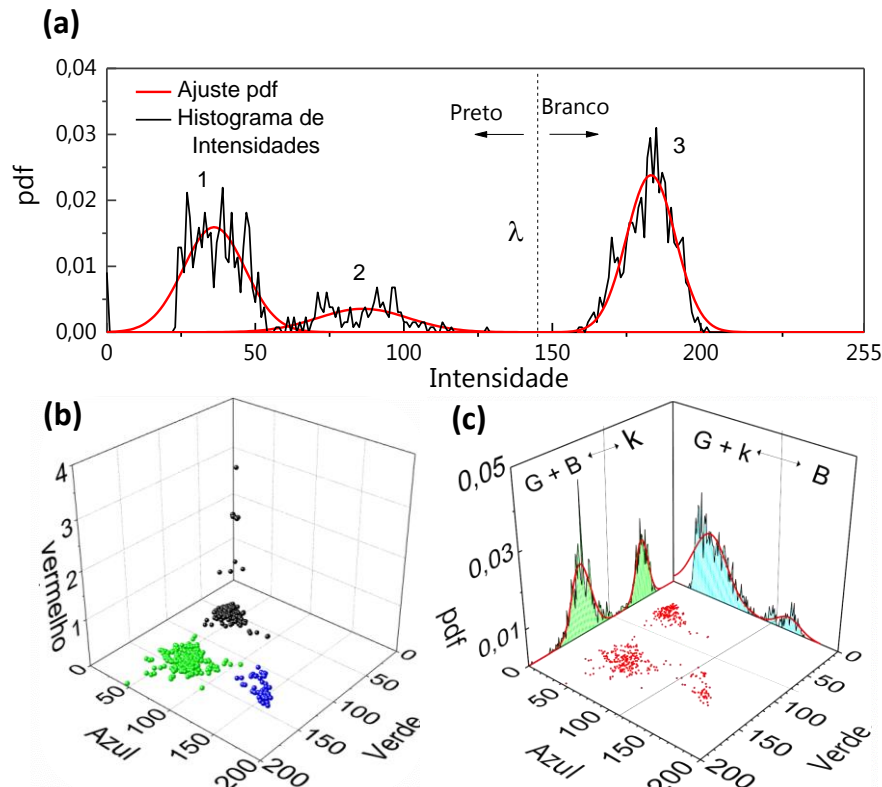


Figura 4.3 – (a) Histograma da **Figura 4.2.a** com um nível de decisão λ_{opt} que permite separar módulos ativos (Pretos) dos inativos (Brancos) do código QR base preto-branco; (b) Representação de todos os módulos da **Figura 4.2.b** num espaço ortogonal 3D; (c) O plano de base é um gráfico 2D das coordenadas G (eixo x) e B (eixo y), da **Figura 4.2.b**, o plano da esquerda é o histograma das coordenadas G e o plano da direita é o histograma das coordenadas B. Figura publicada em [19].

A **Figura 4.4** compara os códigos QR originais e após o processamento (no código QR base e no luminescente em PMMA), onde os módulos identificados erradamente estão assinalados a vermelho.



Figura 4.4 – Código QR base (a) original e (b) reconstruído. Código QR luminescente (c) original e (d) reconstruído. Figura publicada em [19].

O valor do limite superior para a taxa de erro associada à identificação da cor do pixel, P_{error} , pode ser estimado pela equação (4.1), fornecendo os valores apresentados na **tabela 4.1**. O valor da taxa de erro experimental, $P_{exp. error}$, obtém-se pela comparação direta entre o código inicial e o código após o processamento. Os valores das taxas de erro estimadas e experimentais possuem a mesma ordem de grandeza (<1%) e a diferença de valores pode ser explicada pela divergência entre as distribuições dos histogramas e a função densidade de probabilidade usada para descrever as variáveis aleatórias (**Figura 4.3.c**).

Tabela 4.1. Nível de decisão (λ_{opt}) e respetivo erro (p_{error}) correspondentes às imagens do código QR multiplexado (**Figura 4.5.a,b**) e erro experimental obtido ($p_{exp. error}$) através do processo de desmultiplexagem.

Tipo de iluminação	Histograma	λ_{opt}	p_{error}	$p_{exp.error}$
Ambiente	Intensidade	148	0,002	<0,002
UV	Coordenada azul	105	0,023	0,007
	Coordenada verde	83	0,003	

4.3. Conclusões

Neste capítulo foi descrita a metodologia de multiplexagem baseada num modelo de cor RGB aditivo e demonstrada a possibilidade de aumentar a capacidade de armazenamento de informação de um código QR. A estratégia proposta consiste na multiplexagem de um código QR padrão (preto e branco) com outros códigos QR luminescentes monocromáticos, cuja emissão é ativada através de radiação UV. Para demonstrar a utilidade e sucesso da metodologia proposta, utilizou-se um código QR luminescente, com emissão na região verde do espectro eletromagnético. Este código, baseado no híbrido orgânico-inorgânico tU5Tb, foi utilizado para demonstrar a utilidade da estratégia proposta, que permite aumentar a capacidade de armazenamento de informação em, pelo menos, o dobro. Pode aumentar-se a capacidade de armazenamento, através da codificação da informação por níveis, em cada cor primária. Adicionalmente, a aplicação do critério de máxima verosimilhança para a identificação dos módulos garante qualidade e fiabilidade da informação desmultiplexada.

A multiplexagem em cor pode, também, ser conseguida através de um código QR luminescente cuja cor de emissão seja controlada termicamente. Deste modo, é assegurado o aumento da capacidade de armazenamento de informação, sendo também atribuída ao código a capacidade de funcionar como sensor. Para o efeito, o híbrido orgânico-inorgânico dU6EuTb apresenta-se como um forte candidato, pois a sua emissão varia entre a região verde e vermelha do espectro eletromagnético, conforme a temperatura a que é sujeito. A variação da sua cor de emissão permite ter num código QR multiplexagem em cor e, simultaneamente, um sensor de temperatura.

5. Fotoluminescência dos híbridos dopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$

5.1. Detalhes experimentais

Os espectros de emissão e excitação foram adquiridos numa gama de temperatura compreendida entre os 12 K e os 323 K, com o espectrofluorímetro Fluorolog3® Horiba Scientific (Model FL3-22) constituído por um espectrómetro de excitação com uma rede de difração dupla (1200 linhas/mm e com comprimento de onda de Blaze de 330 nm) e um monocromador de emissão simples (TRIAX 320) (1200 linhas/mm, comprimento de onda de Blaze de 500 nm e densidade linear recíproca de 2.6 nm.mm⁻¹). Como fonte de excitação foi utilizada uma lâmpada de xénon em modo contínuo com 450 W. Os espectros de emissão foram corrigidos pela detecção e resposta espectral ótica do espectrofluorímetro. Os espectros de excitação foram corrigidos pela distribuição espectral da intensidade da lâmpada, com recurso a um detetor (fotodíodo baseado em silício) de referência.

Nas medidas realizadas a baixa temperatura (12 K) utilizou-se um criostato de hélio de ciclo fechado, com um sistema de vácuo (de 5×10^{-9} bar) e um controlador de temperatura Lakeshore 330, com ajuste automático. Os espectros medidos com alta resolução espectral (*Resp*) foram adquiridos com um passo de 0,05 nm. A resolução espectral alcançada, em unidades de energia, esteve compreendida entre os 1,0 cm⁻¹ e os 2,6 cm⁻¹, sensivelmente. Para determinar o intervalo de resolução espectral foram selecionadas duas zonas do espectro: 440 nm (azul) e 720 nm (vermelho). Através da equação (5.1) foram calculadas as resoluções espectrais, em unidades de cm⁻¹.

$$Resp_{1,2} = \frac{10^7}{\lambda_{1,2}} - \frac{10^7}{\lambda_{1,2} + 0,05} \quad (5.1)$$

onde $\lambda_1 = 400 \text{ nm}$ e $\lambda_2 = 720 \text{ nm}$. A resolução máxima corresponde à região azul (*Resp*₂) do espectro do visível e a resolução mínima à região do vermelho (*Resp*₁). Os comprimentos de onda de excitação utilizados foram 270 nm e 465 nm.

As medições de fotoluminescência, em modo resolvido no tempo, foram realizadas com recurso ao espectrofluorímetro mencionado acima, utilizando uma lâmpada pulsada de mercúrio-xénon como fonte de excitação (largura a meia altura de 6 µs/pulso e cauda de 20-30 µs).

5.2. Espectros em estado estacionário e curvas de decaimento

A **Figura 5.1** mostra os espectros de emissão obtidos a 298 K e 12 K, para o híbrido dU6EuTb, excitados com diferentes comprimentos de onda de excitação, nomeadamente 270 nm, 330 nm e 365 nm. Os espectros de emissão mostram uma série de riscas estreitas (FWHM < 10 nm) características das transições dos iões lantanídeos Tb³⁺ (⁵D₄ → ⁷F₃₋₆) e Eu³⁺ (⁵D₀ → ⁷F₀₋₄). A energia e a FWHM dessas riscas não variam em função do comprimento de onda de excitação, sugerindo um único ambiente local para os iões Tb³⁺ e Eu³⁺. Note-se que, para comprimentos de onda de excitação superiores (no caso 365 nm), observa-se, também, uma banda larga (FWHM ≈ 90 nm) entre 380-580 nm, associada à emissão intrínseca do híbrido e/ou aos estados tripleto do ligante [35]. Comparando os espectros medidos a 298 K e a 12 K, observa-se uma variação da intensidade relativa entre as transições intra-4f, de cada ião, e a banda larga. Em particular, nas transições ⁵D₀ → ⁷F₂ (611 nm, Eu³⁺) e ⁵D₄ → ⁷F₅ (544 nm, Tb³⁺), observa-se que, a 12 K, ocorre um aumento relativo da intensidade desta última transição. Verifica-se ainda que, no espectro obtido a 12 K, existe um maior

número de componentes de Stark e uma maior razão sinal ruído (SNR, do inglês *signal-to-noise ratio*), traduzindo-se numa melhor resolução espectral.

A análise das transições intra-4f dos espectros de emissão medidos com alta resolução será detalhada mais adiante.

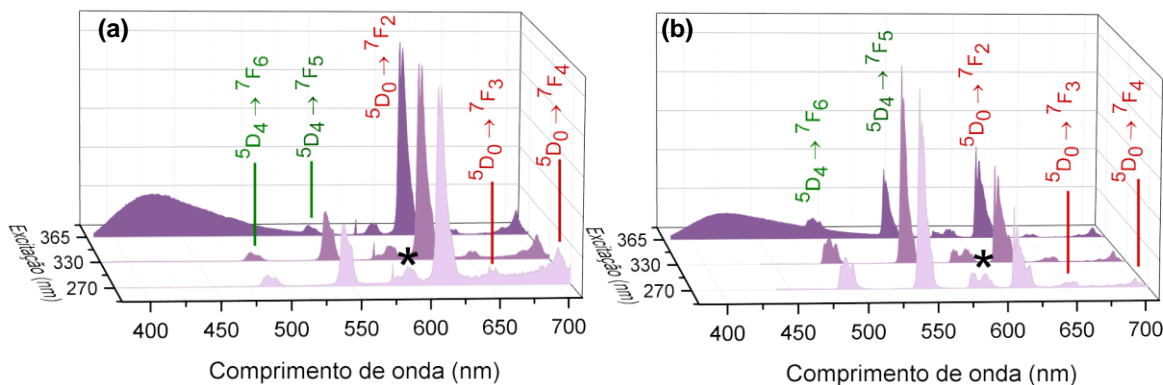


Figura 5.1 - Espectros de emissão do dU6EuTb medidos a 298 K (a) e a 12 K (b), excitados a 270 nm, 330 nm e 365 nm. As transições do ião Tb^{3+} são assinaladas a verde e as do ião Eu^{3+} a vermelho. A região assinalada com asterisco indica uma sobreposição entre as transições $5D_4 \rightarrow 7F_4$ (do Tb^{3+}) e $5D_0 \rightarrow 7F_{0,1}$ (do Eu^{3+}).

A **Figura 5.2** exibe os espectros de excitação do híbrido dU6EuTb adquiridos a 298 K e 12 K, monitorizados em quatro comprimentos de onda distintos. Dois dos quais correspondem a transições do ião Tb^{3+} (489 nm e 544 nm) e os restantes a transições do ião Eu^{3+} (611 nm e 700 nm). Os espectros apresentam bandas largas originárias dos estados excitados intrínsecos à rede híbrida e aos estados excitados do ligante, e uma série de linhas estreitas (<5 nm) de baixa intensidade relativa, respeitantes a transições intra-4f dos iões Tb^{3+} e Eu^{3+} . A escolha dos comprimentos de onda 489 nm (Tb^{3+}) e 700 nm (Eu^{3+}) de monitorização permite analisar seletivamente os espectros de excitação a partir do nível $5D_4$ (Tb^{3+}) e $5D_0$ (Eu^{3+}), ainda que não correspondam às transições mais intensas. O interesse nestas transições reside no facto da sobreposição espectral das transições intra-4f⁶ (Eu^{3+}) com intra-4f⁸ (Tb^{3+}), nestas regiões, ser muito menor do que no caso das transições mais intensas, 544 nm (Tb^{3+}) e 611 nm (Eu^{3+}). De referir, porém, que o espectro de excitação, monitorizado em torno de 489 nm, corresponde a uma região de sobreposição das transições intra-4f⁸ (Tb^{3+}) com a banda larga. De facto, a componente que se observa na **Figura 5.2.a** (banda larga entre 350-450 nm) pode ser atribuída à excitação dos estados do híbrido e/ou ligante.

Ainda por observação dos espectros da **Figura 5.2**, verifica-se que existe uma dependência da FWHM com a variação da temperatura (e, em alguns casos, da posição em energia), com maior evidência na região correspondente à emissão do híbrido e/ou ligante. Para as diferentes temperaturas, os espectros monitorados nas transições do ião Tb^{3+} apresentam variações entre si (número de componentes e energias associadas). Na **Figura 5.2.a**, a 298 K, verifica-se uma alteração no comportamento do espectro monitorizado a 489 nm, surgindo uma banda larga entre os 350 nm e 450 nm. De notar, que os espectros monitorizados nas duas transições do ião Tb^{3+} apresentam, também, alterações à mesma temperatura, nomeadamente, a presença das transições (1) e (2) (**Figura 5.2.b**) no espectro monitorizado a 544 nm, ausente no espectro monitorizado a 489 nm, e a presença da banda larga monitorizando neste último comprimento de onda (**Figura 5.2.a**).

Da **Figura 5.2** conclui-se que os espectros monitorizados nas transições do ião Eu^{3+} permanecem invariantes (em número de componentes e energias associadas) independentemente da temperatura. Este resultado sugere que os espectros podem ser monitorizados na transição mais intensa do Eu^{3+} (611 nm), não ocorrendo sobreposição com as transições do ião Tb^{3+} . O raciocínio análogo não pode

ser utilizado em relação aos espectros do ião Tb^{3+} que, quando monitorizados a 489 nm apresentam um comportamento distinto do observado a 544 nm (transição mais intensa). Este fenómeno deve-se ao facto de a região a 489 nm coincidir com a banda larga do híbrido/ligante (**Figura 5.1**), conforme já mencionado. Deste modo, os espectros devem ser monitorizados na transição mais intensa do Tb^{3+} (544 nm). Nessa região, pode considerar-se as sobreposições com as transições intra- $4f^6$ e as correspondentes ao híbrido/ligante menos significativas, quando comparadas com a região a 489 nm.

Segundo uma abordagem qualitativa, é de referir que os espectros medidos a baixa temperatura (**Figura 5.1.b**) apresentam maior SNR e um aumento da intensidade relativa das transições intra- $4f$, quando comparados com os espectros a 298 K, **Figura 5.1.a**. Ainda assim, essas transições apresentam baixa intensidade relativa, quando comparadas com as bandas largas. Por esse motivo, infere-se que a principal fonte de população dos estados excitados 5D_0 (Eu^{3+}) e 5D_4 (Tb^{3+}) seja via mecanismos de transferência entre os estados singlete e tripleto da rede híbrida (e/ou do ligante) e os estados dos iões lantanídeos (Ln^{3+}), e não pela excitação diretamente nos níveis intra- $4f$. A dependência da intensidade relativa das bandas largas com as linhas de emissão dos iões Ln^{3+} está associada à ativação/desativação dos processos de transferência de energia que ocorrem entre os centros emissores da rede híbrida (e/ou do ligante) e os iões Ln^{3+} como se verá mais adiante. Em adição, é observável nos espectros monitorizados nas transições do ião Tb^{3+} que a transição $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ a 533 nm do Eu^{3+} não é visível a 12 K, uma vez que a baixa temperatura o nível 7F_1 praticamente não está populado, levando a que a transição acima descrita, e observada a 298 K, não ocorra a baixa temperatura.

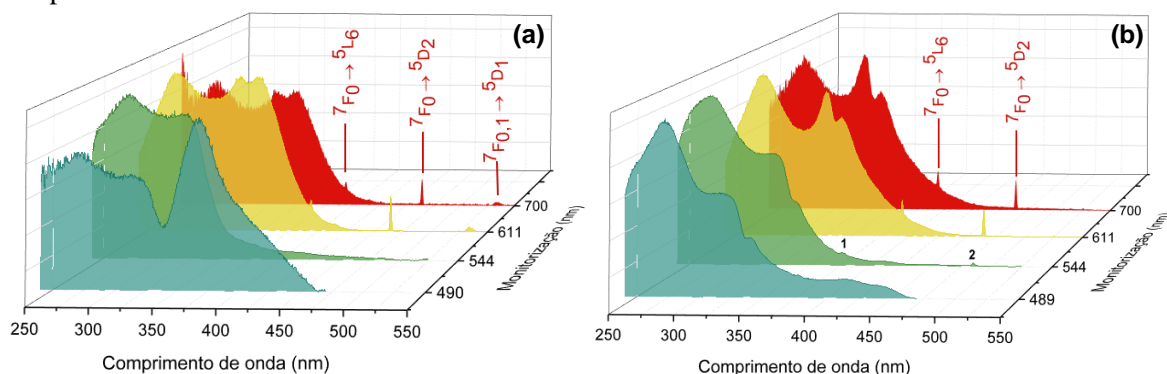


Figura 5.2 - Espectros de excitação medidos a (a) 298 K e (b) 12 K do dU6EuTb, monitorizados a diferentes comprimentos de onda. A vermelho estão indicadas as transições do ião Eu^{3+} . A transição (1) $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ e a transição (2) $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ correspondem ao ião Tb^{3+} .

O facto de não se observarem transições intra- $4f^8$ no espectro monitorizado na emissão do Eu^{3+} (611 nm) indica a não existência de transferência de energia entre os iões Tb^{3+} e Eu^{3+} , o que sugere que os iões estão dispersos no híbrido hospedeiro e a distância média entre eles inibe a transferência de energia entre ambos. Deste modo, a dependência das emissões a partir dos estados 5D_4 e 5D_0 com a temperatura é, essencialmente, determinada pelo balanço entre i) a transferência de energia entre os estados híbrido- Ln^{3+} e ligante- Ln^{3+} ; ii) as taxas de transferência de energia de Ln^{3+} -hospedeiro e de Ln^{3+} -ligante, e iii) as desativações não radiativas a partir de estados de excitação $4f$ mais elevados para os estados de emissão 5D_4 e 5D_0 [44].

Com o objetivo de estudar a coordenação local dos iões, a **Figura 5.3.a** mostra o espectro de emissão do dU6EuTb medido, com alta resolução espectral, a 12 K. As **Figura 5.3.b** e **Figura 5.3.c** identificam regiões do espectro de emissão do dU6EuTb ampliadas (respetivamente, $\sim 11\times$ e $3\times$).

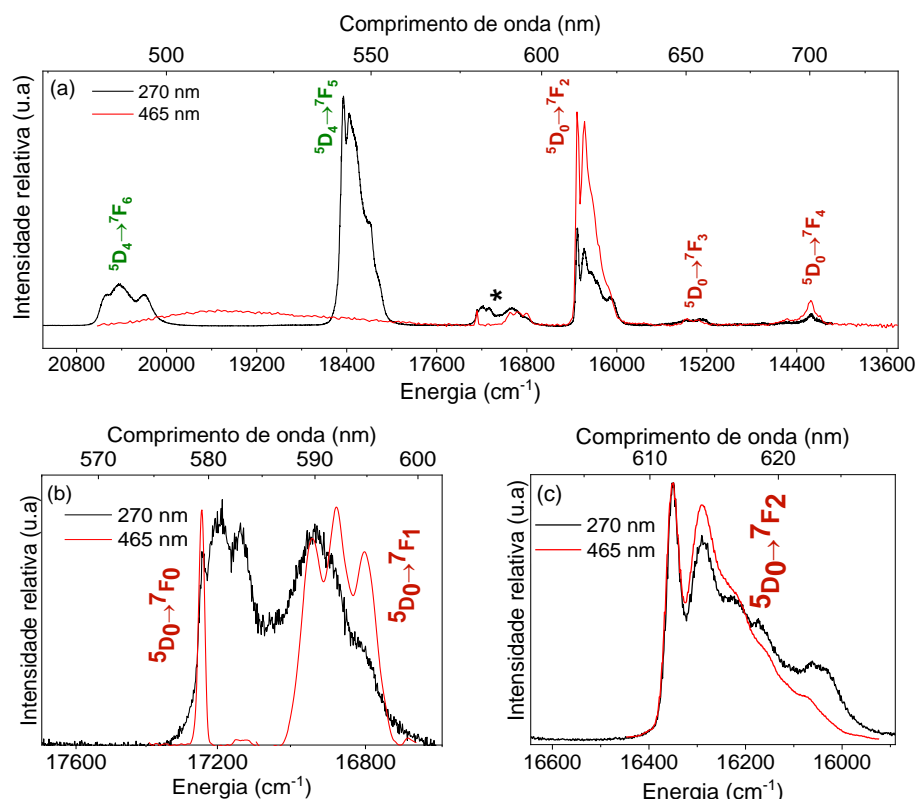


Figura 5.3 – (a) Espectro de emissão do dU6EuTb medido com alta resolução espectral a 12 K, onde a região assinalada com asterisco indica uma sobreposição entre as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (do Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$ (do Eu^{3+}); (b) região do espectro de emissão assinalada com asterisco, ampliada $11\times$ vezes; (c) região do espectro de emissão correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, ampliada $2,5\times$.

A intensidade relativa entre as riscas estreitas (<10 nm), características das transições $4f$ dos iões Tb^{3+} e Eu^{3+} , varia para os comprimentos de onda de excitação utilizados. Em particular, destaca-se na **Figura 5.3** que, para excitação a 465 nm, só as transições intra- $4f^6$ do ião Eu^{3+} são observadas, enquanto que as transições intra- $4f^8$ são favorecidas com excitação a 270 nm (ainda que não seja possível excitação seletiva). A dependência da intensidade relativa com o comprimento de onda de excitação permite que se obtenha informação sobre o ambiente local onde estão inseridos os iões Ln^{3+} .

Deste modo, e de forma a tirar partido da informação fornecida pelo espectro de emissão do Eu^{3+} (ver secção 2.2.1), as transições observadas com excitação a 270 nm e a 465 nm foram comparadas entre si na **Figura 5.3**. Os espectros mostram que, de forma geral, para um comprimento de excitação de 465 nm se observa uma maior SNR e resolução espectral, o que permite visualizar de forma mais clara as componentes de Stark resultantes da destruição da simetria esférica e do desdobramento dos níveis de energia dos iões, quando inseridos na matriz híbrida (capítulo 2.2). Como anteriormente referido neste documento, na região assinalada com um asterisco na **Figura 5.3.a** existe uma sobreposição entre as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$ (Eu^{3+}). Na **Figura 5.3.b**, onde essa região aparece ampliada, é possível distinguir com clareza as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$ e a sua contribuição no espectro medido a 270 nm. Observa-se uma linha única correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e as três outras linhas expectáveis relativas à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, devidas à degenerescência $(2J+1)$ no número máximo (3) de componentes de Stark do estado 7F_1 . Na **Figura 5.3.c** observa-se, também, o desdobramento máximo (5) para o nível 7F_2 . Comparando, novamente, os espectros de emissão excitados com diferentes comprimentos de onda, conclui-se que a

contribuição da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é dominante na região do espectro ampliada na **Figura 5.3.c**. O facto do número de componentes de Stark observadas ser igual ao desdobramento máximo indica um ambiente local de baixa simetria para o ião Eu^{3+} (pertencente às classes cristalográficas ortorrômbica, triclínica ou monoclínica) [35], [36]. Acresce que a maior intensidade relativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ denota que o ambiente local é caracterizado pela ausência de um centro de inversão.

As propriedades de luminescência foram quantificadas, através de espectroscopia resolvida no tempo, nomeadamente, através da aquisição seletiva das curvas de decaimento associadas aos estados 5D_0 (Eu^{3+}) e 5D_4 (Tb^{3+}), **Figura 5.4**.

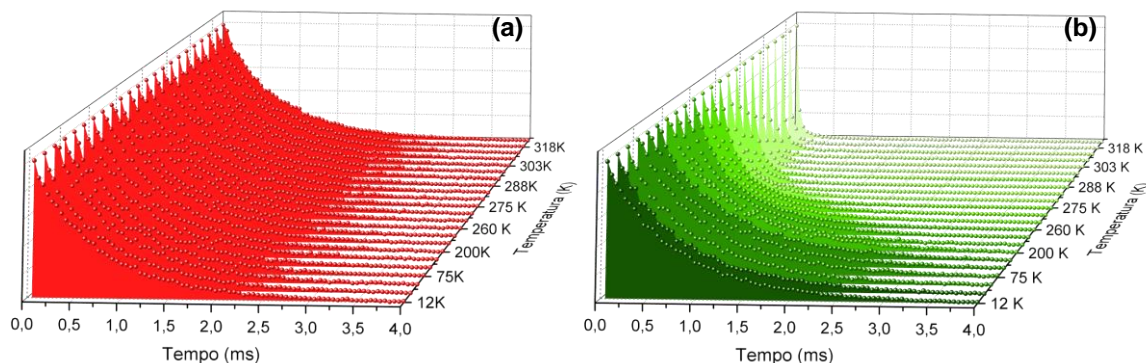


Figura 5.4 – Curvas de decaimento do dU6EuTb, excitado a 330 nm, como função da temperatura e monitorizadas a (a) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+} , 611 nm) e (b) $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+} , 544 nm).

As curvas de decaimento da **Figura 5.4** são modeladas por uma função exponencial simples, dada pela equação (2.11), em bom acordo com a presença de um único ambiente local médio para os iões Eu^{3+} e Tb^{3+} . Através do ajuste às curvas experimentais, extraem-se os valores dos tempos de vida associados aos estados excitados 5D_0 e 5D_4 , mostrados na **Figura 5.5.a**.

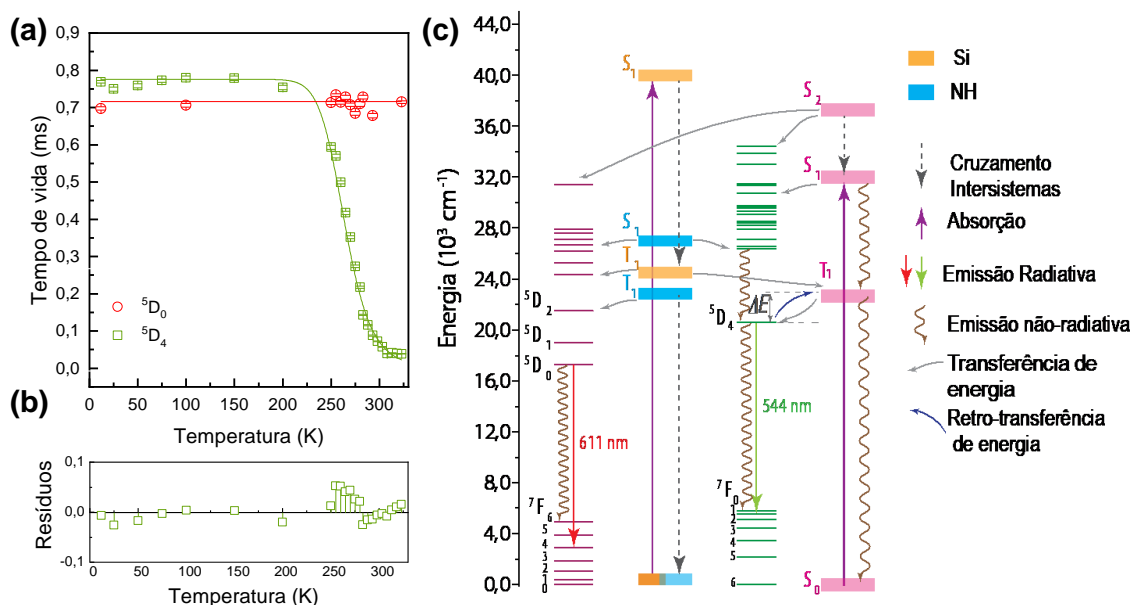


Figura 5.5 – (a) Dependência dos tempos de vida dos estados 5D_0 e 5D_4 com a temperatura (12–323 K). A linha sólida corresponde à curva de melhor ajuste ($r^2 > 0,986$), utilizando o modelo de Mott-Seitz da equação (2.12); (b) resíduo do ajuste à equação (2.12); (c) Diagrama de energia onde se ilustram alguns dos processos radiativos e não radiativos; é dada ênfase para a transferência de energia entre o estado T_1 do ligante tfac e o nível 5D_4 . Os estados tripleto e singleto do ligante tfac foram determinados de acordo com a literatura [57].

Note-se que o tempo de vida do estado 5D_0 é praticamente constante, com a temperatura, ao passo que o tempo de vida do estado 5D_4 diminui consideravelmente entre os 180 K e 300 K. Esta diminuição é indicativa da presença de mecanismos de transferência de energia não radiativos a partir do estado 5D_4 . Não obstante, o facto das curvas de decaimento da **Figura 5.4** apresentarem um comportamento descrito por uma exponencial simples reforça a afirmação de que não ocorrem transferências de energia entre os iões ($Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$).

A dependência térmica do tempo de vida do estado 5D_4 mostrada na **Figura 5.5.a** é bem descrita pela equação (2.12), baseada no modelo de Mott-Seitz que contempla a ocorrência em paralelo de transições radiativas e não radiativas, **Figura 5.5.c**. A partir da curva de melhor ajuste, equação (2.12), aos dados experimentais do tempo de vida do estado 5D_4 foi possível determinar o valor das constantes $\Delta E = 3534 \pm 218 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = (2,3 \pm 0,3) \times 10^8$ e $\tau_0 = (0,776 \pm 0,020) \times 10^{-3} \text{ s}$. De referir que o valor τ_0 vai ao encontro do valor medido experimentalmente a 12 K $(0,769 \pm 0,005) \times 10^{-3} \text{ s}$ e que ΔE corresponde à diferença de energia entre o estado tripleto do ligante tfac (T_1 , **Figura 5.5.c**) e o nível 5D_4 . Assim, podemos sugerir que o nível T_1 é responsável pela desativação térmica do estado 5D_4 .

5.3. Fotoluminescência vs. temperatura

O estudo que se segue visa analisar a dependência com a temperatura dos espectros de excitação monitorizados a 544 nm e 611 nm, bem como dos espectros de emissão com excitação a 270 nm, 330 nm e 365 nm.

Na **Figura 5. 6** é mostrada a dependência com a temperatura dos espectros de excitação do híbrido dU6EuTb monitorizados a 544 nm e 611 nm. A aquisição dos espectros foi realizada entre 12 K e 323 K. Em ambas as figuras verifica-se uma diminuição da SNR e da resolução espectral, à medida que se eleva a temperatura, sendo que para temperaturas superiores, o ruído presente não permite identificar algumas transições, como as $^7F_6 \rightarrow ^5D_{3,4}$ do ião Tb^{3+} . No entanto, à medida que se diminui a temperatura, é notório um decréscimo na intensidade relativa das transições associadas ao híbrido/ ligante e ao ião Eu^{3+} . Para o caso particular da transição $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$, tal é expectável pelas razões já enunciadas anteriormente. Pelo facto desta transição só se observar a temperaturas mais elevadas é designada por banda quente (*hot band*). A transição por dipolo magnético $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$, ainda que com baixa intensidade relativa, não sofre alterações com a temperatura. Por este motivo, é usada para identificar a posição do nível 5D_1 e o desdobramento dos níveis $J=1$, causado pela perturbação do campo do híbrido hospedeiro [40].

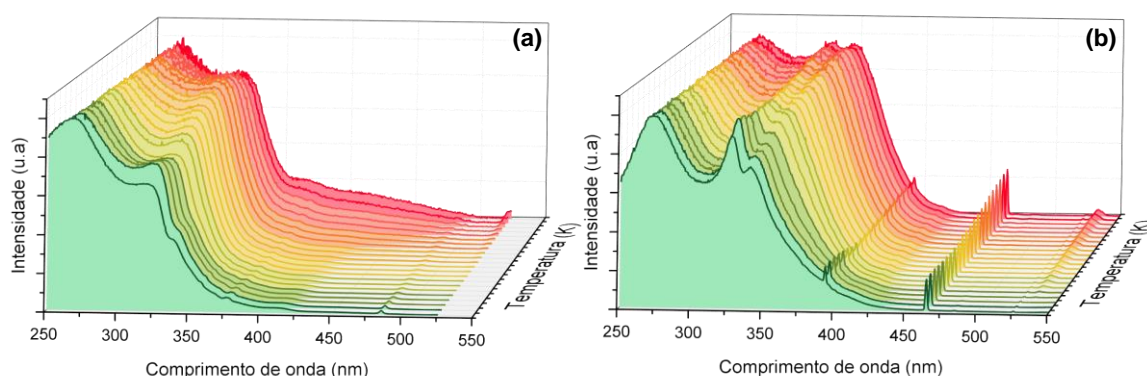


Figura 5. 6 - Espectros de excitação do dU6EuTb em função da temperatura monitorizados a (a) 544 nm e (b) 611 nm.

Na **Figura 5.7** estão representados os espectros de emissão do dU6EuTb excitados a 270 nm, 330 nm e 360 nm, numa gama de temperatura compreendida entre os 12 K e os 323 K.

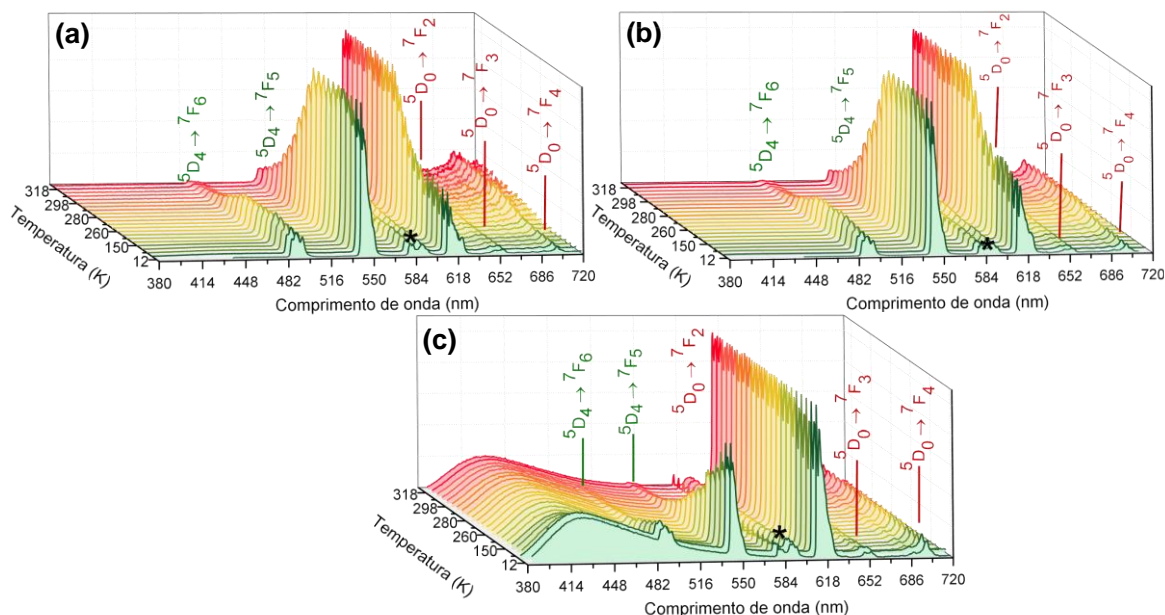


Figura 5.7 - Espectros de emissão do dU6EuTb em função da temperatura, excitados a (a) 270 nm, (b) 330 nm e (c) 365 nm. A região assinalada com asterisco indica uma sobreposição entre as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (do Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$ (do Eu^{3+}).

É evidente a existência de uma forte dependência da emissão com a temperatura. Mais uma vez, os espectros de emissão mostram uma série de riscas estreitas (<10 nm) características das transições dos iões Ln^{3+} que, com o aumento da temperatura, sofrem um ligeiro aumento ($< 5\%$) na FWHM. Observa-se para os espectros adquiridos a mais baixas temperaturas ($T < 50$ K) um maior número de componentes de Stark e, consequentemente, uma melhor resolução espectral. É notório, também, que à medida que a temperatura aumenta a emissão do ião Eu^{3+} é dominante sobre a do ião Tb^{3+} . No seguimento do raciocínio anterior, a aproximação a temperaturas mais baixas promove a emissão do Tb^{3+} . A **Figura 5.7.c** mostra ainda uma banda larga do híbrido/ligante que perde intensidade com o aumento da temperatura. Esta dependência do espectro de emissão com a temperatura permitirá o desenvolvimento de um termómetro primário, tal como se descreve no capítulo 6.

5.4. Conclusões

A análise desenvolvida neste capítulo permitiu conhecer com pormenor o ambiente local dos iões Tb^{3+} e Eu^{3+} , como também os mecanismos de transferência de energia existentes no híbrido orgânico-inorgânico dU6EuTb. Para o efeito, foram analisados os espectros de emissão e excitação em estado estacionário e as curvas de decaimento. Da análise dos espectros de emissão a baixa temperatura (12 K) foi possível inferir o ambiente local dos iões e conhecer os mecanismos envolvidos no balanço energético responsável pela dependência das emissões a partir dos estados 5D_4 e 5D_0 com a temperatura. Da análise dos espectros de excitação verificou-se que a principal fonte de população dos estados excitados 5D_0 (Eu^{3+}) e 5D_4 (Tb^{3+}) é via mecanismos de transferência a partir dos estados singlete e tripleto da rede híbrida e/ou do ligante. Verificou-se, ainda, que a ativação/desativação desses processos de transferência de energia condiciona a dependência da intensidade das bandas largas com as linhas de emissão dos iões Ln^{3+} . Da análise das curvas de decaimento e do diagrama

da **Figura 5.5.c**, verificou-se qual o processo de transferência de energia termicamente ativada, a partir do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} , responsável pela variação da cor do híbrido dU6EuTb e que é explicado pelo modelo empírico de Mott-Seitz. Foram determinados os valores da energia de ativação (ΔE), a razão entre as taxas não radiativa e radiativa (α) e τ_0 .

A dependência dos mecanismos de transferência de energia com a temperatura foi estudada através dos espectros de emissão e excitação, entre 12 K e 323K. Desta análise foi possível inferir o comportamento, a nível da cor de emissão, do híbrido dU6EuTb em função da temperatura e estimar a gama de interesse para o sensor de temperatura.

6. Sensores de temperatura baseados em códigos QR

O foco de interesse neste capítulo é tirar partido da dependência da emissão com a temperatura do dU6EuTb , e aplicá-la de forma inovadora em códigos QR luminescentes. Através das propriedades físicas e óticas dos iões Ln^{3+} , construíram-se códigos indicadores de temperatura através da cor, numa gama de 283 K a 323 K (10-50°C). Através da quantificação das coordenadas de cor (R, G e B) durante os processos de aquecimento-arrefecimento, fez-se o estudo da reversibilidade das coordenadas de cor de emissão do código, para testar a reprodutibilidade de utilização do sensor. Definiu-se um parâmetro termométrico e determinou-se a sensibilidade relativa e a incerteza associada à temperatura, de modo a caracterizar o sensor. A fim de representar a cor de forma mais intuitiva ao olho humano, as coordenadas RGB foram convertidas para o espaço de cor HSI e analisadas.

De forma a estudar a resposta espectral em função da temperatura, foram utilizados códigos QR inscritos em substrato, PMMA e acetato, ambos com uma camada luminescente de dU6EuTb . Os primeiros testes foram realizados com um código QR luminescente inscrito em PMMA, onde se utilizou em simultâneo uma câmara térmica FIR, para garantir a uniformidade de temperatura ao longo de todo o código e monitorizar de forma independente a temperatura da sua superfície.

6.1. Detalhes experimentais

Foram adquiridos os espectros de emissão dos códigos QR luminescentes sob excitação UV (254 nm), utilizando um espectrómetro (Ocean Optics Maya 2000 Pro) acoplado a uma fibra ótica. Fez-se variar a temperatura através do efeito *Peltier*, por meio de um controlador de temperatura. Foram tiradas fotografias aos códigos sob excitação UV com uma câmara de telemóvel de $f/2,0$ de abertura de lente e um sensor de dimensão $1/3''$. Num dos ensaios, realizado num código em PMMA, procurou verificar-se a existência de alteração da cor de emissão com a variação da temperatura. Foi utilizado um código com a mensagem “Measure the temperature” e realizou-se o registo fotográfico do código sob excitação UV enquanto se variava a temperatura entre 278 K e 323 K (5 e 50°C), com um passo de 5 K, uma única vez. Como referido acima, nesta etapa foi utilizada uma câmara térmica FLIR DG001U-E (resolução em temperatura de 0,1 K, exatidão de ± 2 K, de acordo com o fabricante) que, para cada temperatura imposta, recolhia informação térmica de quatro regiões distintas do código QR, em estudo para posterior determinação da temperatura da superfície, **Figura 6. 1**.

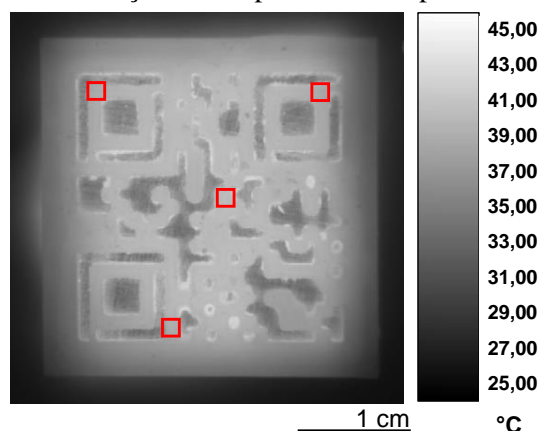


Figura 6. 1 – Imagem de um código QR em PMMA com a mensagem “Measure the Temperature”, capturada pela câmara térmica. As regiões assinaladas correspondem aos quatro locais onde se recolheu o valor em temperatura para verificar quantitativamente a sua homogeneidade na superfície do código QR.

Para estimar a emissividade da camada luminescente de dU6EuTb foram registadas as temperaturas de um plástico de cor preta e de uma cartolina de cor preta, cujos valores de emissividades são conhecidos ($\epsilon = 1,00$ e $\epsilon = 0,94$, de acordo com o manual do equipamento) e, como tal, permitem aferir a determinação deste parâmetro para o caso da camada de híbrido luminescente. Com a câmara térmica foi capturada uma imagem, onde se observa em simultâneo a camada de dU6EuTb, o plástico e o papel preto mate. Este procedimento permitiu determinar a temperatura dos materiais de emissividade conhecida e, também, a emissividade da camada de dU6EuTb, cujo valor foi ajustado até que a temperatura desta correspondesse à dos materiais supracitados. Antes de qualquer medida o sistema foi deixado a estabilizar durante 30 minutos para que a configuração experimental estabilizasse à temperatura ambiente, e o valor da temperatura foi registada com dois termopares, um colocado em contacto térmico com o código QR luminescente e outro usado para medir a temperatura ambiente. Com este procedimento, obteve-se o valor de $\epsilon = 0,94$ para a emissividade da camada luminescente de dU6EuTb, o que está de acordo com o que foi reportado para materiais orgânicos-inorgânicos análogos [58]. A câmara térmica foi usada com o intuito de verificar a homogeneidade do valor de temperatura na superfície do código QR. Concluiu-se que a temperatura medida pela câmara térmica é concordante nas quatro regiões seleccionadas, e concordante com o termopar posicionado sobre o código. Verificada a homogeneidade, nos testes posteriores não foi usada a câmara térmica.

Nos testes com códigos QR inscritos em acetato com as mensagens “University of Aveiro” e “Instituto de Telecomunicações”, foi utilizado o mesmo equipamento de caracterização ótica. A monitorização da temperatura na superfície da camada luminescente do código QR foi realizada com um termopar em contacto térmico com o código. Nos ensaios fez-se variar a temperatura numa gama entre 283 K e 323 K (10-50°C), com um passo de 5 K ou 1K. O procedimento foi repetido três vezes na subida e na descida (três ciclos). Quando utilizado o passo de 1K, submeteu-se o código QR a apenas uma subida de temperatura. Os ensaios repetidos de forma idêntica, com um passo de 1 K, tiveram como objetivo melhorar a fiabilidade dos resultados. A cada 5 K foram adquiridas fotografias do código QR sob excitação UV e os espetros de emissão correspondentes, a fim de caracterizar a variação das coordenadas de cor com a temperatura.

6.2. Caracterização ótica

Como referido no capítulo 2, a quantificação do desempenho de um termómetro luminescente passa pela determinação do Δ associado. De acordo com o descrito na secção 2.3, a razão entre as intensidades das transições seleccionadas $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) pode ser empiricamente modelada por uma equação de forma semelhante às equações (2.12) e (2.13). O efeito da ocorrência de transições não radiativas intra-4f em ambos os iões Tb^{3+} e Eu^{3+} é praticamente compensada, quando feita a razão entre as intensidades dessas transições. Assim, o processo de transferência de energia termicamente ativada, a partir do nível 5D_4 do ião Tb^{3+} , determina o comportamento da razão entre intensidades. Quando atingida uma dada temperatura (correspondente à energia de ativação) o estado 5D_4 é despovoado, por meio do nível T_1 do ligante tfac (ver diagrama de energia, **Figura 5.5.c**), originando um decréscimo no τ , que é proporcional à população do estado 5D_4 . Deste modo estão reunidas condições para aproximar o parâmetro termométrico à seguinte expressão:

$$\Delta = \frac{\Delta_0}{1 + \alpha \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (6.1)$$

onde Δ_0 é o limite da razão de intensidades quando $T \rightarrow 0$ K. De forma a facilitar a comparação entre diferentes metodologias, para determinação do Δ , a equação anterior foi normalizada:

$$\frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{1}{1 + \alpha \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (6.2)$$

A equação anterior será utilizada como equação de estado do termómetro primário, com o erro associado determinado pelo erro padrão da amostra de cada uma das grandezas independentes:

$$\delta\left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right) = \left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \sqrt{\delta\alpha^2 + \left(\frac{\alpha \Delta E}{k_B T}\right)^2 \left(\left(\frac{\delta(\Delta E)}{\Delta E}\right)^2 + \left(\frac{\delta(T)}{T}\right)^2\right)} \quad (6.3)$$

Experimentalmente, a determinação do Δ foi realizada com base em duas metodologias diferentes:

- I. A partir dos espectros de emissão dos códigos QR luminescentes, adquiridos entre 283 K e 323 K (10-50°C).
- II. Através das coordenadas de cor retiradas a partir dos registos fotográficos dos códigos QR.

No primeiro método o Δ foi determinado pela razão entre as áreas integradas correspondentes às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+} , 544 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+} , 611 nm), assinaladas, respetivamente, por I_{Tb} e I_{Eu} . A incerteza associada ao cálculo das áreas foi determinada através da SNR do espectro de emissão, de acordo com o procedimento detalhado na literatura [59]. A razão entre as áreas integradas que descreve o parâmetro Δ é dada por:

$$\Delta_1 = \frac{I_{Tb}}{I_{Eu}} \quad (6.4)$$

O parâmetro Δ_1 foi calculado para cada valor de temperatura entre 283 K e 323 K (10-50°C) e a 12 K, para determinar o parâmetro $\Delta_{1,0}$.

No segundo método, pretende-se mostrar que é possível utilizar uma câmara de telemóvel para conhecer a temperatura, através da intensidade das coordenadas de cor RGB. Estas coordenadas foram calculadas a partir dos registos fotográficos dos códigos QR, a temperaturas entre 281 K e 323 K (8-50°C), com um passo de 1 K. Para definir um único valor RGB, a diferentes temperaturas, foi criado um histograma dos centros óticos ativos para cada componente de cor (R, G e B) e ajustado a uma função Gaussiana. Os valores médios obtidos através dos ajustes ($\mu_{R,G,B}$) foram considerados como os valores R, G e B. Estes valores definem todos os centros óticos cujo erro associado é definido pelo erro padrão da amostra (usualmente designado como *standard error of the mean*):

$$\delta\mu_{R,G,B} = \frac{\sigma_{R,G,B}}{\sqrt{n}} \quad (6.5)$$

onde n corresponde ao número de pontos da amostra e $\sigma_{R,G,B}$ é o desvio padrão de cada ajuste.

Os valores de R, G e B foram normalizados através da equação (2.1) e o parâmetro Δ que melhor se ajusta à razão entre as intensidades associadas às transições do Tb^{3+} e do Eu^{3+} é dado pela razão entre as coordenadas verde e vermelha:

$$\Delta_2 = \frac{g}{r} \quad (6.6)$$

onde g e r são, respetivamente, as coordenadas G e R normalizadas. O parâmetro Δ_2 foi calculado para cada valor de temperatura entre 281 K e 323 K (8-50°C). O valor de $\Delta_{2,0}$ foi determinado por aproximação ao parâmetro $\Delta_{1,0}$ (determinado a 12 K). Para tal foi traçada a reta de ajuste aos pontos experimentais dados por $\Delta_2(\Delta_1)$ e substituindo a variável independente pelo valor de Δ_1 a 12 K obteve-se, por aproximação, o valor de Δ_2 a 12 K (ou seja, $\Delta_{2,0}$). O erro associado a Δ_2 é dado por:

$$\delta\Delta_2 = \Delta_2 \sqrt{\left(\frac{\delta r}{r}\right)^2 + \left(\frac{\delta g}{g}\right)^2} \quad (6.7)$$

O desempenho termométrico da camada luminescente foi quantificado utilizando a sensibilidade térmica relativa, S_r , e a incerteza associada à temperatura, δT . Atendendo a que a razão Δ/Δ_0 é modelada pela equação (6.2), as equações (2.15) e (2.16) assumem a forma:

$$S_r \equiv \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| = \frac{\Delta E}{k_B T^2} \frac{\alpha}{\exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) + \alpha} \quad (6.8)$$

e

$$\delta T \equiv \frac{1}{S_r} \frac{\delta \Delta}{\Delta} = \frac{k_B T^2}{\Delta E} \frac{\alpha + \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}{\alpha} \frac{\delta \Delta}{\Delta} \quad (6.9)$$

a derivada do parâmetro termométrico foi obtida analiticamente a partir da diferenciação da equação (6.2).

Foi estudada a reversibilidade das coordenadas de cor da emissão. Assim, foi testada a repetibilidade dos códigos QR como sensores de temperatura, bem como a utilização de forma continuada. Para tal, no código em PMMA, as coordenadas de cor da emissão foram quantificadas durante um ciclo de aquecimento-arrefecimento e a repetibilidade (R) foi calculada através de uma versão adaptada da equação (2.19), onde, como prova de conceito, foi calculado o R apenas para 278 K (5,0°C):

$$R_u = 1 - \frac{\Delta u'}{\bar{u}'} \quad \text{e} \quad R_v = 1 - \frac{\Delta v'}{\bar{v}'} \quad (6.10)$$

onde $\Delta u'$ e $\Delta v'$ são o desvio de u' e v' , a 278 K (5°C), aos valores \bar{u}' e \bar{v}' . Os valores \bar{u}' e \bar{v}' correspondem, respetivamente, às médias de u' e v' , a 278 K (5°C). Com o termómetro em acetado foi possível desenvolver um estudo sistemático sobre o seu comportamento e os parâmetros que o caracterizam. Assim, o parâmetro R foi calculado através da equação (2.19), ao longo de três ciclos, para as duas temperaturas extremas (283 K e 323 K) e uma outra intermédia (293 K).

O modelo de cor HSI foi, também, utilizado para observar a variação da cor com a temperatura, sendo calculado através das coordenadas RGB com recurso às equações (2.8) a (2.10).

6.3. Resultados e discussão

Os códigos QR em substrato baseados na camada de dU6EuTb demonstraram a existência de uma dependência da cor de emissão com a temperatura, devido à forma distinta como as emissões intra- $4f^8$ (verde) do Tb^{3+} e intra- $4f^6$ (vermelho) do Eu^{3+} dependem da temperatura.

A **Figura 6.2.a** mostra um código em PMMA com a mensagem “Measure the temperature”, onde se verifica uma alteração da cor desde o verde amarelado ao vermelho, no sentido do aumento da temperatura de 278 K a 323 K (5-50°C).

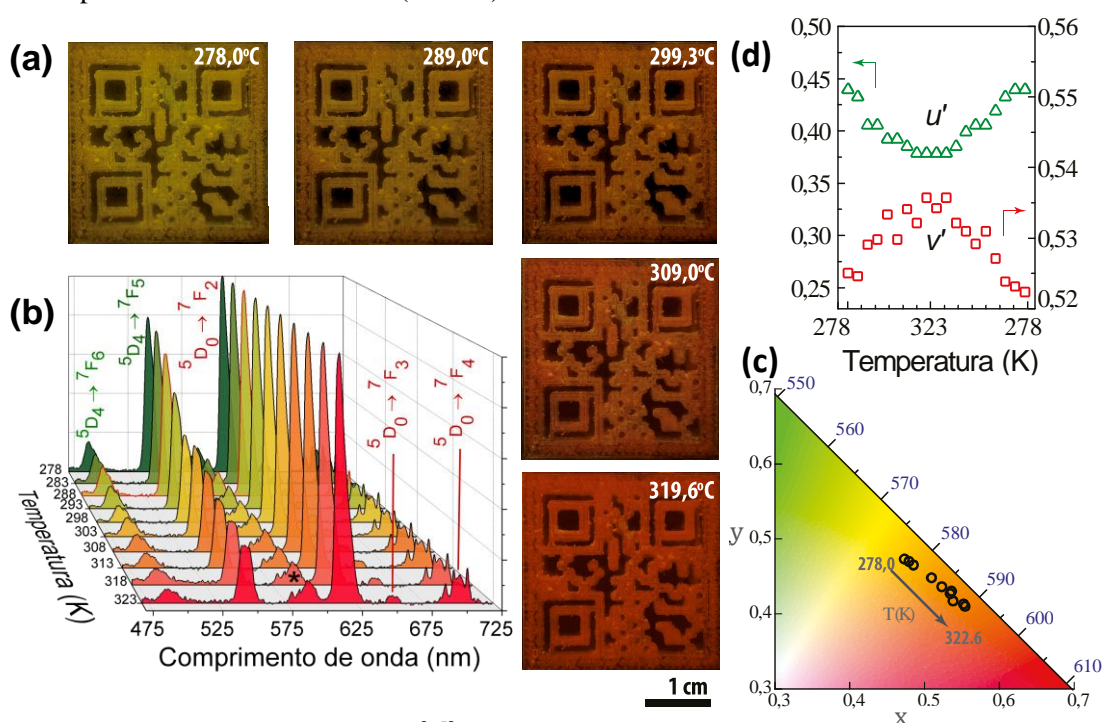


Figura 6.2 – (a) Fotografias do código QR onde foi depositada uma camada luminescente de dU6EuTb, com a mensagem “Measure the temperature”, excitado sob luz UV a temperaturas entre 278,0 K e 319,6 K (5,0-46,6°C); (b) espectro de emissão do código QR, com as transições do Eu^{3+} assinaladas a vermelho e as do Tb^{3+} a verde (a região assinalada com asterisco representa a sobreposição das transições $5D_4 \rightarrow 7F_6$ (do Tb^{3+}) e $5D_0 \rightarrow 7F_{0,1}$ (do Eu^{3+})); (c) Coordenadas de cor de emissão calculadas a partir do espectro de emissão, em (b), no diagrama CIE 1931; (d) Valores de u' e v' calculados a partir das coordenadas de cor (x, y), para um ciclo completo (278,0→319,6→278,0 K). Figura publicada em [19].

Na **Figura 6.2.b** estão presentes os espectros correspondentes às imagens do código QR capturadas a diferentes temperaturas, onde se observa que acima de 303 K (30°C) a emissão do Eu^{3+} é dominante, ao passo que à medida que a temperatura se aproxima de 278 K (5°C) é a emissão do Tb^{3+} que regista um aumento significativo da intensidade relativa. Como resultado, é observada uma alteração na cor dos códigos que abrange a zona espectral do vermelho ao verde amarelado. A dependência da cor de emissão do código QR com a temperatura foi quantificada, através do cálculo das coordenadas de cor CIE (x, y) (ver capítulo 2). Para a gama de temperaturas compreendidas entre 278 K e 323 K (5-50 °C), as coordenadas de cor variaram desde a região do amarelo (0,47; 0,47) ao laranja-vermelho (0,56; 0,43), **Figura 6.2.c**.

Pela determinação da repetibilidade das coordenadas de cor de emissão ($R_{u'} = 0,93$ e $R_{v'} = 1,00$) a 278 K (5,0°C), mostra-se que a metodologia proposta para realização de um sensor de temperatura colorimétrico não é afetada pela exposição prolongada a radiação UV, nem pela realização de vários ciclos de temperatura.

Com base nos resultados promissores demonstrados até aqui, posteriormente realizou-se uma análise mais detalhada sobre a utilização de códigos QR luminescentes como sensores de temperatura. Em particular, a **Figura 6.3.a** mostra um código QR em acetato com a mensagem “Instituto de Telecomunicações”, onde se verifica uma alteração da cor desde o amarelo-alaranjado ao vermelho, no sentido de aumento da temperatura de 283 K a 323 K (10-50°C).

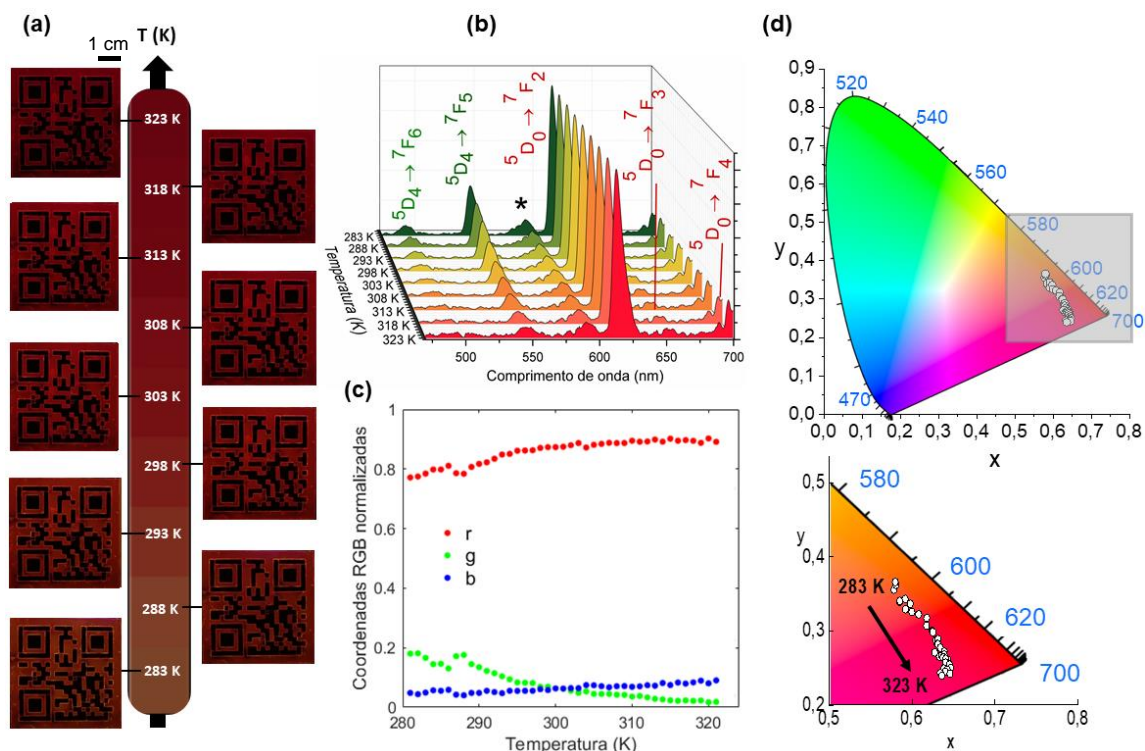


Figura 6.3- (a) Fotografias do código QR luminescente de dU6EuTb, com a mensagem “Instituto de Telecomunicações”, excitado sob luz UV a temperaturas entre 283 K e 323 K (10-50°C); (b) espectro de emissão do código QR, com as transições do Eu³⁺ assinaladas a vermelho e as do Tb³⁺ a verde (a região assinalada com asterisco representa a sobreposição das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (do Tb³⁺) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$ (do Eu³⁺)); (c) Coordenadas de cor de emissão normalizadas calculadas a partir das fotografias dos códigos em (a); (d) diagrama de cromaticidade CIE 1931 x, y e respetiva ampliação (2 \times), com as coordenadas de cor para cada temperatura indicadas a branco.

Na **Figura 6.3. b** estão presentes os espectros correspondentes às imagens do código QR capturadas a diferentes temperaturas, onde se observa, à semelhança do anteriormente estudado, que acima dos 303 K (30°C) a emissão do Eu³⁺ é dominante, ao passo que à medida que a temperatura se aproxima dos 283 K (10°C) é na emissão do Tb³⁺ que se observa um aumento significativo na intensidade relativa. Como resultado, é observada uma alteração na cor dos códigos que abrange a zona espectral do vermelho ao amarelo-alaranjado. A dependência térmica da cor de emissão foi quantificada, através do cálculo das coordenadas de cor RGB associadas, numa gama de temperaturas compreendidas entre 281 K e 323 K (8-50°C). Na **Figura 6.3.c** encontram-se as coordenadas RGB calculadas a partir das imagens da **Figura 6.3.a**, normalizadas de acordo com a equação (2.1). Pode observar-se uma diminuição na coordenada verde, contrastante com o aumento da coordenada vermelha, indo de encontro ao esperado pela observação do espectro da **Figura 6.3.b**. Na **Figura 6.3.d** é representada a variação das coordenadas de cor x, y no diagrama de cromaticidade e a região de interesse ampliada 2 \times , mostrando a variação da cor com a temperatura de 283 K a 323 K.

Através dos espectros de emissão dos códigos QR presentes na **Figura 6.3.b** foram determinadas as áreas integradas das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e determinados os valores experimentais do

parâmetro Δ_1 . Esses valores são mostrados na **Figura 6.4.a**, normalizados pelo parâmetro $\Delta_{1,0}$. As coordenadas de cor normalizadas (**Figura 6.3.b**) foram convertidas em temperatura por meio do parâmetro Δ_2 , definido na equação (6.6). Utilizando dos valores de ΔE e α , determinados pela análise dos tempos de vida, na equação (6.2), foi possível determinar o comportamento previsto para o parâmetro termométrico normalizado Δ/Δ_0 . Na **Figura 6.4.a** estão representados os valores de Δ/Δ_0 e o respetivo erro associado $\delta(\frac{\Delta}{\Delta_0})$, bem como os valores experimentais de $\Delta_1/\Delta_{1,0}$ e $\Delta_2/\Delta_{2,0}$. Na **Figura 6.4.a** é evidente a concordância entre os valores medidos experimentalmente para $\Delta_1/\Delta_{1,0}$ e $\Delta_2/\Delta_{2,0}$ e os valores previstos pela equação (6.2), dentro do erro associado.

Através da equação (6.2) foi calculada a sensibilidade térmica relativa, S_r , e a incerteza em temperatura associada, δT . Na **Figura 6.4.b** estão indicados os valores de S_r , a azul, e de δT , a vermelho, em função da temperatura. O parâmetro S_r deste termómetro primário atingiu um valor máximo de $5,2 \% \cdot K^{-1}$. O valor de δT mínimo atingiu $0,2 K$ a $297 K$.

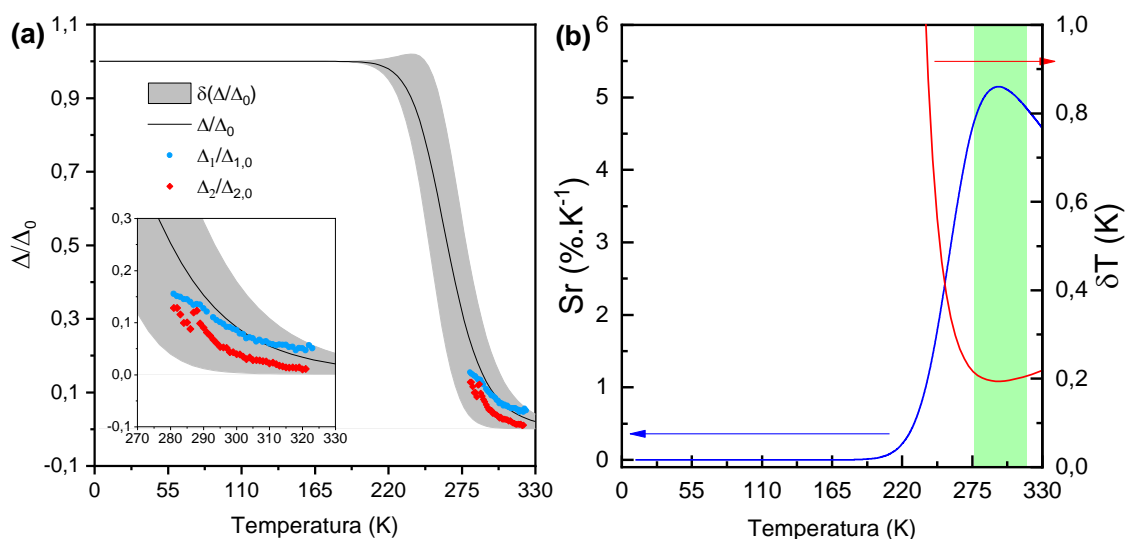


Figura 6.4 – (a) Dependência do parâmetro termométrico previsto pela equação (6.2) e dos parâmetros experimentais $\Delta_1/\Delta_{1,0}$ e $\Delta_2/\Delta_{2,0}$ com a temperatura. A cinzento a região de erro associada; (b) Sensibilidade térmica relativa (a azul) e incerteza em temperatura (a vermelho). A região a verde compreende a gama de utilização do sensor primário.

A **Figura 6.5** faz referência a termómetros ratiométricos baseados em iões Ln^{3+} , cujos valores máximos de sensibilidade térmica (S_m) reportados se situam entre $0,1$ e $10 \% K^{-1}$. Estes incluem termómetros de nanopartículas por conversão ascendente de energia [48], [60]–[63], emissores no infravermelho próximo [64] e no visível. De entre estes últimos destacam-se termómetros de cristais iónicos [65], sistemas moleculares [47], [66]–[69] e MOFs (estrutura metálica-orgânica, do inglês *metal-organic framework*) [70]–[80]. Note-se ainda que, de entre todos estes, apenas dois resultam em termómetros primários baseados em iões Ln^{3+} , nomeadamente Eu^{3+} [47] e Yb^{3+}/Er^{3+} [48].

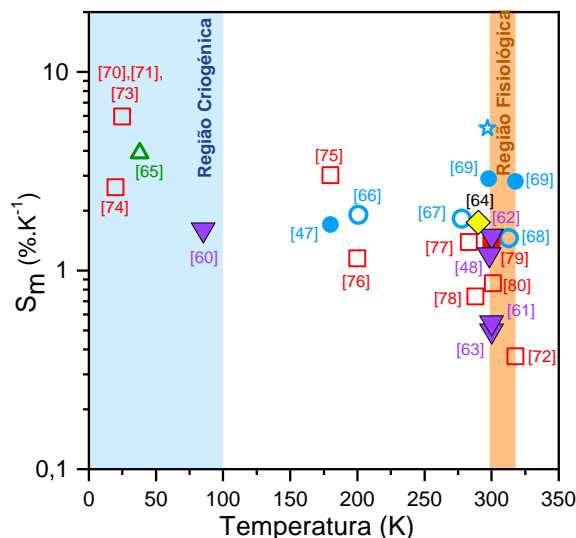


Figura 6.5 – Sensibilidades térmicas máximas de termómetros primários e secundários, baseados em iões Ln^{3+} , de centro emissor único (símbolos com preenchimento) e de dois centros emissores (sem preenchimento), cujas respetivas referências se encontram assinaladas na figura. Encontram-se reportados termómetros por conversão ascendente de energia (roxo); emissores do infravermelho próximo (amarelo); de cristais iónicos (verde); de sistemas moleculares (azul) e MOFs (vermelho). A estrela corresponde ao valor de S_m do novo termómetro primário.

Como se mostra, pelo valor de $S_m = 5,2 \% \cdot \text{K}^{-1}$, o novo termómetro primário está ao nível daqueles com os melhores valores de sensibilidade máxima reportados até então, para termómetros luminescentes baseados em iões Ln^{3+} .

A determinação da repetibilidade associada ao termómetro realizou-se através da aquisição de imagens ao longo de três ciclos de temperatura, como demonstrado na **Figura 6.6**. Os valores de repetibilidade obtidos foram $R_{283\text{K}} = 0,97$, $R_{293\text{K}} = 0,95$, $R_{323\text{K}} = 0,88$. O valor da repetibilidade máxima obtida é da ordem dos reportados anteriormente e indica que, ao longo de 3 ciclos de temperatura, o máximo desvio experimental ao valor médio é 3%. De referir que o máximo dos desvios e o mínimo valor de incerteza em temperatura são compatíveis.

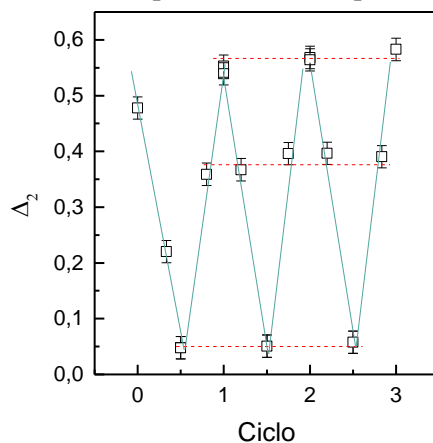


Figura 6.6 – Parâmetro termométrico em função do número de ciclos de temperatura, determinado para as temperaturas 283 K (10 °C), 293 K (20 °C) e 323 K (50 °C).

O termómetro primário conseguido através da determinação das coordenadas de cor, de um código QR luminescente, constitui uma inovação na área, atribuindo valor tecnológico a estes códigos e alavancando a área de dispositivos *IoT*.

7. Conclusões e trabalho futuro

A crescente capacidade de resposta dos dispositivos *IoT* às necessidades dos mercados e utilizadores, tem conduzido a um maior desafio no desenvolvimento de dispositivos mais versáteis e interativos com o utilizador. Os dispositivos *IoT* têm merecido grande destaque devido, precisamente, ao seu potencial de uso e por se apresentarem como uma extensão da *Internet*, permitindo a partilha de informação e utilização de objetos para controlo remoto ou para concretização de serviços. As novas valências atribuídas aos objetos/dispositivos criam uma infinidade de oportunidades a nível industrial, académico, pedagógico, de uso doméstico, entre outros. Contudo, existem ainda riscos e desafios técnicos e sociais por responder associados a esta tecnologia.

A proposta apresentada, no âmbito desta dissertação, visa o desenvolvimento de um dispositivo *IoT* que reúna várias valências, acrescentando valor à tecnologia existente na área, como também, possibilitando a resposta a alguns desafios e questões de segurança existentes. Para tal, desenvolveram-se protótipos de códigos QR multiplexados em cor com materiais luminescentes que sob luz ambiente são transparentes, sendo necessário um estímulo UV para emitirem cor. Acresce a isso, a utilização de um material luminescente (dU6EuTb) cuja cor de emissão é termicamente controlada. Assim, atribui-se aos códigos QR mais uma valência, a capacidade de funcionar como sensor e fornecer informação em tempo real. Em fase preliminar, foi realizado o estudo de códigos QR como etiquetas inteligentes sensoras da dose UV.

A metodologia apresentada de multiplexagem em cor com materiais luminescentes mostrou capacidade de aumentar a informação armazenada em, pelo menos, o dobro sem alterar as dimensões físicas do código QR. A aplicação adjacente do critério de máxima verosimilhança para a identificação dos módulos garante qualidade e fiabilidade da informação desmultiplexada. A utilização de um material luminescente (dU6EuTb) cuja cor de emissão é termicamente controlada demonstrou a possibilidade de se ter num código QR multiplexagem em cor e, simultaneamente, um sensor de temperatura. Além disso, o facto de a emissão ser ativada sob luz UV faz do código QR um meio de armazenamento de informação sob acesso restrito. Assim, estes códigos QR luminescentes apresentam potencial na melhoria dos sistemas de segurança *IoT*.

O estudo dos códigos QR luminescentes como sensores de temperatura em substrato permitiu mostrar a variação efetiva da cor, na gama de temperaturas estudada (8-50°C). Através do estudo sobre os mecanismos de transferência de energia envolvidos e do ambiente local dos iões chegou-se a uma equação de estado bem definida, permitindo a proposta de um novo termómetro primário. Mostrou-se ainda ser possível identificar a temperatura com base nas coordenadas de cor de emissão. Este último ponto constitui uma enorme inovação na área das etiquetas inteligentes e *IoT*, pois revelou-se ser possível identificar a temperatura através da cor com uma simples câmara de telemóvel, sem necessidade de um equipamento mais sofisticado, como um espectrómetro. O termómetro primário desenvolvido apresenta uma sensibilidade térmica máxima de $5,2 \% \cdot K^{-1}$ e uma incerteza em temperatura capaz de atingir 0,2 K a 297 K. Estes resultados demonstram que o sensor desenvolvido está ao nível dos melhores termómetros luminescentes reportados até então.

Na escolha do substrato e para desenvolvimento dos sensores de temperatura foram tidas em conta características como a resistência, a maleabilidade e a flexibilidade para que o código QR possa facilmente ser transportado e ajustar-se a qualquer superfície de interesse. Parte do trabalho apresentado consistiu no desenvolvimento das impressões, em papel, de códigos QR luminescentes, numa impressora comum de jato de tinta. Assim, conseguiu-se um método economicamente viável de produzir códigos QR luminescentes. Este foi um trabalho extenso e demorado, dada a quantidade

de parâmetros a otimizar e a necessidade de adaptar uma impressora comum para o efeito pretendido. Este processo foi concluído com sucesso, no entanto, dada a impossibilidade de imprimir códigos QR com o híbrido dU6EuTb (devido à baixa eficiência de emissão), foram impressos códigos QR com os híbridos dU6Eu e tU5Tb e realizado um estudo em fase preliminar sobre a resposta em intensidade de emissão à exposição prolongada a luz UV.

Futuramente, pretende-se estudar detalhadamente a possibilidade de utilizar códigos QR luminescentes, multiplexados em cor, como sensores de dose UV. A análise preliminar da resposta em intensidade de um código QR de dU6Eu, impresso em papel, foi realizada para o efeito. Foram adquiridos ao longo do tempo os espectros de emissão do código QR excitado sob radiação UV, durante o total de 20466 s (~ 5h41m), com o espectrómetro Ocean Optics Maya 2000 Pro. Foram calculadas as áreas integradas correspondentes à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} e à região correspondente à contribuição da lâmpada UV (345 a 394 nm). Uma vez que a lâmpada UV utilizada apresenta instabilidade ao longo do tempo e decréscimo de intensidade de emissão, houve a necessidade de corrigir o espectro de emissão da camada dU6Eu pelo espectro da lâmpada UV. Na **Figura 7.1.a** é mostrada a variação da intensidade (área integrada) da região correspondente à contribuição da lâmpada UV, ao longo do tempo. Na **Figura 7.1.b** pode ver-se a evolução temporal da intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com (a vermelho) e sem (a preto) a correção do espectro da lâmpada, através dos dados da figura **Figura 7.1.a**.

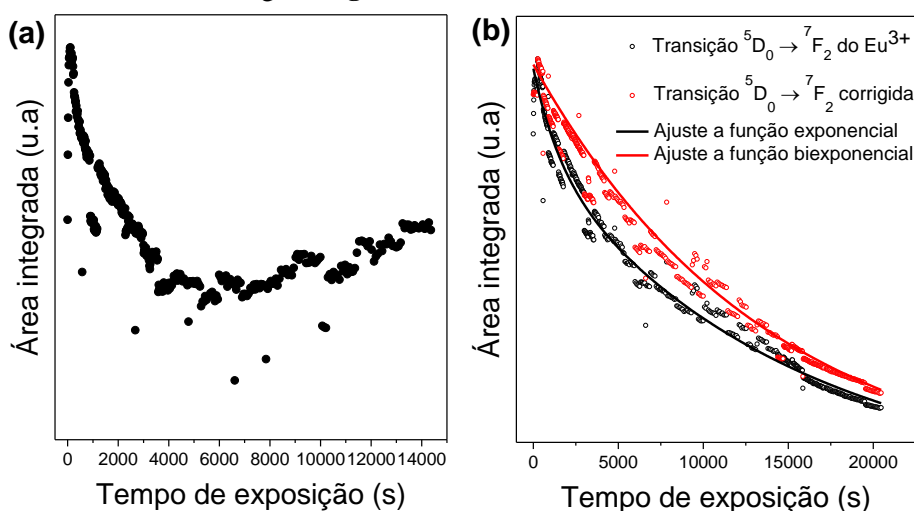


Figura 7.1 – Evolução temporal da intensidade (a) da região 345-394 nm do espectro, correspondente à contribuição da lâmpada UV e (b) da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Os coeficientes de determinação das linhas de ajuste, a preto e a vermelho, são, respetivamente, 0,9998 e 0,9829.

Na **Figura 7.1** observa-se a perda de intensidade de emissão dos códigos QR luminescentes baseados em dU6Eu, quando expostos a radiação UV de modo contínuo. Não obstante, serão necessários estudos sistemáticos e complementares, de forma a gerar uma curva calibrada que relacione intensidade de emissão com dose UV. Aspectos relacionados com a realização experimental devem ser, também, melhorados. A título de exemplo, será importante a substituição de uma lâmpada por um LED UV por apresentar maior eficiência e estabilidade ao longo do tempo associada à maior durabilidade. Será equacionada a utilização de um simulador solar (AM1.5) que permitirá mimetizar a radiação UV terrestre e, assim, desenhar um sensor UV para aplicação biomédica.

Ainda, no âmbito deste estudo preliminar, foi realizada a análise das coordenadas de cor HSI, devido ao facto deste espaço representar a cor de forma mais intuitiva, mostrando as características da cor mais sensíveis ao olho humano. À semelhança das coordenadas de cor RGB, também os

valores de HSI variam com a temperatura. As coordenadas HSI da **Figura 7. 2** foram calculadas através do sistema RGB, com recurso às equações (2.8) a (2.10). Através de uma variação do matiz com a temperatura (**Figura 7. 2.a**) é possível inferir uma variação de cor percebida pelo olho humano na zona associada ao vermelho. Com o aumento da temperatura observa-se, também, uma diminuição na intensidade e um aumento na saturação da cor exibida pelo código QR, **Figura 7. 2.b,c**. O estudo detalhado envolvendo este espaço de coordenadas poderá ser interessante, nomeadamente, para desenvolver sensores de dose UV, uma vez que a intensidade da cor emitida pelos códigos QR está intrinsecamente relacionada com o tempo de exposição à radiação UV, como verificado numa análise preliminar descrita anteriormente.

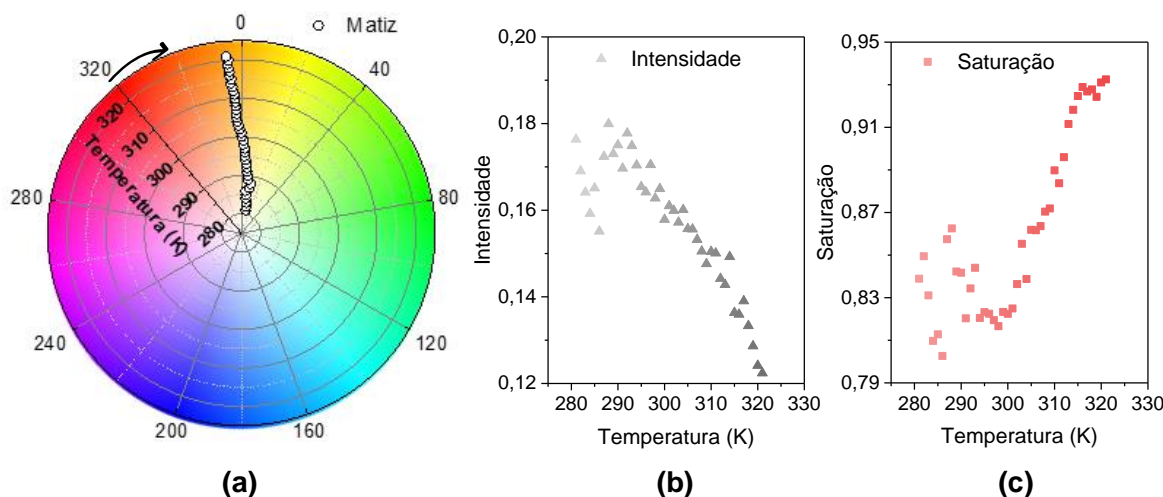


Figura 7. 2— Valores do a) matiz, b) intensidade e c) saturação calculados a partir das coordenadas R, G e B das imagens adquiridas com o passo de 1 K, numa gama de 281 K a 321 K. O gradiente de cor em (b) reflete a variação da intensidade na escala de cinza desta coordenada e em (c) o aumento da saturação da cor.

Uma outra questão importante a aperfeiçoar prende-se com a deposição das camadas luminescentes sobre os códigos em substrato. Note-se que, a cor de emissão da mesma camada oticamente ativa (dU6EuTb) apresenta pequenas variações nos diferentes códigos QR analisados, para a mesma gama de temperaturas. Isto porque, dependendo da espessura e uniformidade da camada luminescente, do tipo de substrato utilizado e do tempo de gelificação do material, assim a concentração local dos centros oticamente ativos pode variar, bem como a geometria das ligações estabelecidas entre si e com a rede. Daí resultam pequenas variações da cor, ainda que a gama de cores observadas se mantenha. Assim, será relevante, futuramente, homogeneizar a deposição, bem como estabelecer a espessura ótima de material luminescente, ou seja, analisar a partir de que espessura se tem uma intensidade de emissão satisfatória para o efeito pretendido.

A abordagem realizada neste documento propõe um modelo multidisciplinar de recursos e aplicações. Por conjugar as características e vantagens dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, com as dos iões Ln^{3+} e a tecnologia dos códigos QR, várias valências são atribuídas ao modelo de código QR proposto neste trabalho. Como referido anteriormente ao aumento da capacidade de armazenamento de informação, junta-se a questão associada à segurança e a possibilidade de ter um sensor de temperatura, de forma apelativa e lúdico-didática para aplicações de *IoT*. Assim, é quase intuitivo compreender que os códigos QR possuem aplicações ilimitadas, nas mais diversas áreas de atuação, sendo a necessidade e a criatividade humana a ditarem as barreiras de atuação nos diversos meios e aplicações. Em resumo, conclui-se que os objetivos propostos foram plenamente atingidos, no decurso deste ano letivo 2017/2018.

8. Referências

- [1] H. Kato, K. T. Tan, and D. Chai, *Barcodes for mobile devices*. 2010.
- [2] H. J. Galiyawala and K. H. Pandya, "To increase data capacity of QR code using multiplexing with color coding: An example of embedding speech signal in QR code," *11th IEEE India Conf. Emerg. Trends Innov. Technol. INDICON 2014*, pp. 2–7, 2015.
- [3] "QR Code Generator." [Online]. Available: <http://generator.onbarcode.com/online-qr-code-barcode-generator.aspx>. [Accessed: 28-May-2018].
- [4] "Online Barcode Generator." [Online]. Available: <https://barcode.tec-it.com/en/MicroQR?data=QRCode>. [Accessed: 21-Jul-2018].
- [5] HP, "Crash Course: RFID, barcodes, QR codes—What's the difference?" [Online]. Available: https://h41369.www4.hp.com/taw/article/CA/GB/TAW_000183. [Accessed: 22-Jun-2018].
- [6] T.-W. Kan, C.-H. Teng, and W.-S. Chou, "Applying QR code in augmented reality applications," in *Proceedings of the 8th International Conference on Virtual Reality Continuum and its Applications in Industry*, 2009, pp. 253–257.
- [7] I. Tkachenko, W. Puech, C. Destruel, O. Strauss, J.-M. Gaudin, and C. Guichard, "Two-Level QR Code for Private Message Sharing and Document Authentication," *IEEE Trans. Inf. Forensics Secur.*, vol. 11, no. 3, pp. 571–583, 2016.
- [8] M. AL-Gawda, Z. Beiji, and N. Mohammed, "Printed document authentication using two-dimensional (2D) barcodes and image processing techniques," *Int. J. Secur. its Appl.*, vol. 9, no. 8, pp. 347–366, 2015.
- [9] T. Marktscheffel *et al.*, "QR code based mutual authentication protocol for Internet of Things," *2016 IEEE 17th Int. Symp. A World Wireless, Mob. Multimed. Networks*, pp. 1–6, 2016.
- [10] J. Sanz-Valero, L. M. Álvarez Sabucedo, C. Wanden-Berghe, and J. M. Santos Gago, "QR Codes: Outlook for Food Science and Nutrition," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 56, no. 6, pp. 973–978, 2016.
- [11] "PLACARD ainda mais fácil de apostar com QR CODE e com mais mercados," 2018. [Online]. Available: <https://www.apostaganha.com/placard-ainda-mais-facil-de-apostar-com-qr-code-e-com-mais-mercados/>. [Accessed: 01-Jul-2018].
- [12] Joana Vasconcelos, "Pop Galo." [Online]. Available: <https://www.poggalo.com/home/?lang=pt&f=2>. [Accessed: 05-Jul-2018].
- [13] Seat, "Ads of the World." [Online]. Available: https://www.adsoftheworld.com/media/print/seat_qr_code. [Accessed: 28-May-2018].
- [14] Claudio Schapsis, "QR Codes on food packaging – Two basic rules to follow." [Online]. Available: <http://georillas.com/qr-codes-on-food-packaging-two-basic-rules-to-follow/>. [Accessed: 28-May-2018].
- [15] N. Victor, "Enhancing the data capacity of qr codes by compressing the data before generation," *Int. J. Comput. Appl.*, vol. 60, no. 2, 2012.
- [16] A. Abas, Y. Yusof, and F. K. Ahmad, "Expanding the Data Capacity of QR Codes Using Multiple Compression Algorithms and Base64 Encode/Decode," *J. Telecommun. Electron. Comput. Eng.*, vol. 9, no. 2–2, pp. 41–47, 2017.
- [17] H. J. Galiyawala and K. H. Pandya, "To increase data capacity of QR code using multiplexing with color coding: An example of embedding speech signal in QR code," in *India Conference (INDICON), 2014 Annual IEEE*, 2014, pp. 1–6.
- [18] S. Nandhini, "Performance evaluation of embedded color QR codes on logos," in *Science Technology Engineering & Management (ICONSTEM), 2017 Third International Conference on*, 2017, pp. 1009–1014.
- [19] J. F. C. B. Ramalho *et al.*, "Luminescent QR codes for smart labelling and sensing," *Opt. Laser Technol.*, vol. 101, pp. 304–311, 2018.
- [20] P. S. André and R. A. S. Ferreira, "Colour multiplexing of quick-response (QR) codes," *Electron. Lett.*, vol. 50, no. 24, pp. 1828–1830, 2014.
- [21] H. C. Huang, F. C. Chang, and W. C. Fang, "Reversible data hiding with histogram-based difference expansion for QR code applications," *IEEE Trans. Consum. Electron.*, vol. 57, no. 2, pp. 779–787, 2011.
- [22] Z. Gao, G. Zhai, and C. Hu, "The Invisible QR Code," *Proc. 23rd ACM Int. Conf. Multimed. - MM '15*, pp. 1047–1050, 2015.
- [23] J. Brackins and M. Qiao, "A Secure QR Code Scheme."
- [24] P.C. Huang, C.C. Chang, Y.-H. Li, and Y. Liu, "Efficient access control system based on aesthetic QR code," *Pers. Ubiquitous Comput.*, vol. 22, no. 1, pp. 81–91, 2018.
- [25] J. Kremers, R. C. Baraas, and N. J. Marshall, *Human Color Vision*, vol. 5. Springer, 2016.
- [26] A. Ford and A. Roberts, "Colour space conversions," *Westminster Univ. London*, vol. 1998, pp. 1–31, 1998.
- [27] K. N. Plataniotis and A. N. Venetsanopoulos, *Color image processing and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [28] U. A. Nnolim, "An adaptive RGB colour enhancement formulation for logarithmic image processing-based algorithms," *Opt. J. Light Electron Opt.*, vol. 154, pp. 192–215, 2018.

-
- [29] D. Malacara, "Color vision and colorimetry: theory and applications," 2011.
 - [30] R. Lukac and K. N. Plataniotis, *Color image processing: methods and applications*. CRC press, 2006.
 - [31] M. R. Luo and M. R. Pointer, "CIE colour appearance models: A current perspective," *Light. Res. Technol.*, vol. 50, no. 1, pp. 129–140, 2018.
 - [32] R. W. G. Hunt and M. R. Pointer, *Measuring colour*. John Wiley & Sons, 2011.
 - [33] P. Karakus and H. Karabork, "Estimating crop cover fraction from digital color images.," *ISPRS-International Arch. Photogramm. Remote Sens. Spat. Inf. Sci.*, pp. 67–68, 2017.
 - [34] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
 - [35] L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. de Z. Bermudez, and S. J. L. Ribeiro, "Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A Bet on the Future," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 5, pp. 509–534, 2009.
 - [36] B. Di Bartolo and O. Forte, "Advances in spectroscopy for lasers and sensing," vol. 231, Springer Science & Business Media, 2006, pp. 403–433.
 - [37] H.-K. Kim, J.-B. Oh, N.-S. Baek, S.-G. Roh, M.-K. Nah, and Y.-H. Kim, "Recent progress in luminescent lanthanide complexes for advanced photonics applications," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 26, no. 2, pp. 201–214, 2005.
 - [38] C. Wei, L. Ma, H. Wei, Z. Liu, Z. Bian, and C. Huang, "Advances in luminescent lanthanide complexes and applications," *Sci. China Technol. Sci.*, pp. 1–21, 2018.
 - [39] P. A. Tanner and C.-K. Duan, "Luminescent lanthanide complexes: selection rules and design," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, no. 23–24, pp. 3026–3029, 2010.
 - [40] K. Binnemans, "Interpretation of europium (III) spectra," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 295, pp. 1–45, 2015.
 - [41] V. Pagonis *et al.*, "Modelling the thermal quenching mechanism in quartz based on time-resolved optically stimulated luminescence," *J. Lumin.*, vol. 130, no. 5, pp. 902–909, 2010.
 - [42] C. Görller-Walrand, L. Fluyt, A. Ceulemans, and W. T. Carnall, "Magnetic dipole transitions as standards for Judd–Ofelt parametrization in lanthanide spectra," *J. Chem. Phys.*, vol. 95, no. 5, pp. 3099–3106, 1991.
 - [43] C. D. S. Brites *et al.*, "Lanthanide-based luminescent molecular thermometers," *New J. Chem.*, vol. 35, no. 6, pp. 1177–1183, 2011.
 - [44] C. D. S. Brites, A. Millán, and L. D. Carlos, "Lanthanides in luminescent thermometry," in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 49, Elsevier, 2016, pp. 339–427.
 - [45] D. Pugh-Thomas, B. M. Walsh, and M. C. Gupta, "CdSe (ZnS) nanocomposite luminescent high temperature sensor," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 18, p. 185503, 2011.
 - [46] A. M. P. Botas *et al.*, "A New Generation of Primary Luminescent Thermometers Based on Silicon Nanoparticles and Operating in Different Media," *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 33, no. 10, pp. 740–748, 2016.
 - [47] A. S. Souza *et al.*, "Highly-sensitive Eu 3+ ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration," *Nanoscale*, vol. 8, no. 9, pp. 5327–5333, 2016.
 - [48] S. Balabhadra, M. L. Debasu, C. D. S. Brites, R. A. S. Ferreira, and L. D. Carlos, "Upconverting Nanoparticles Working As Primary Thermometers In Different Media," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 25, pp. 13962–13968, 2017.
 - [49] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, and J. Boilot, "Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 23, pp. 1969–1994, 2003.
 - [50] S. Parola, B. Julián-López, L. D. Carlos, and C. Sanchez, "Optical Properties of Hybrid Organic-Inorganic Materials and their Applications," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 36, pp. 6506–6544, 2016.
 - [51] L. D. Carlos, Y. Messaddeq, H. F. Brito, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, and S. J. L. Ribeiro, "Full-color phosphors from europium (III)-based organosilicates," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 594–598, 2000.
 - [52] S. F. H. Correia *et al.*, "Scale up the collection area of luminescent solar concentrators towards metre-length flexible waveguiding photovoltaics," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 24, no. 9, pp. 1178–1193, 2016.
 - [53] M. Fernandes, V. de Zea Bermudez, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, and N. V. Martins, "Incorporation of the Eu (tta) 3 (H₂O) 2 complex into a co-condensed dU (600)/dU (900) matrix," *J. Lumin.*, vol. 128, no. 2, pp. 205–212, 2008.
 - [54] L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, and J. C. Caris, "Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 23, pp. 5117–5125, 1964.
 - [55] R. Ilmi and K. Iftikhar, "Luminescent nine-coordinate lanthanide complexes derived from fluorinated β -diketone and 2, 4, 6-tris (2-pyridyl)-1, 3, 5-triazine," *J. Coord. Chem.*, vol. 65, no. 3, pp. 403–419, 2012.
 - [56] Y. Kawahara, S. Hodges, B. S. Cook, C. Zhang, and G. D. Abowd, "Instant inkjet circuits: lab-based inkjet printing to support rapid prototyping of UbiComp devices," in *Proceedings of the 2013 ACM international joint conference on Pervasive and ubiquitous computing*, 2013, pp. 363–372.
 - [57] Y. Zheng *et al.*, "A novel way to enhance electroluminescence performance based on soluble binary and ternary europium 1, 1, 1-trifluoroacetylacetonate complexes," *J. Alloys Compd.*, vol. 336, no. 1–2, pp. 114–118, 2002.

- [58] R. A. S. Ferreira *et al.*, "Photonic-on-a-chip: a thermal actuated Mach-Zehnder interferometer and a molecular thermometer based on a single di-ureasil organic-inorganic hybrid," *Laser Photon. Rev.*, vol. 7, no. 6, pp. 1027–1035, 2013.
- [59] C. D. S. Brites *et al.*, "A luminescent molecular thermometer for long-term absolute temperature measurements at the nanoscale," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 40, pp. 4499–4504, 2010.
- [60] V. Lojpur, M. Nikolic, L. Mancic, O. Milosevic, and M. D. Dramicanin, "Y2O3:Yb,Tm and Y2O3:Yb,Ho powders for low-temperature thermometry based on up-conversion fluorescence," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 2, pp. 1129–1134, 2013.
- [61] V. Lojpur, G. Nikolić, and M. D. Dramićanin, "Luminescence thermometry below room temperature via up-conversion emission of Y2O3: Yb³⁺, Er³⁺ nanophosphors," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 20, p. 203106, 2014.
- [62] D. M. L., A. Duarte, P.-S. Isabel, L.-M. L. M., R. J., and C. L. D., "All-In-One Optical Heater-Thermometer Nanoplatfrom Operative From 300 to 2000 K Based on Er³⁺ Emission and Blackbody Radiation," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 35, pp. 4868–4874, May 2013.
- [63] S. Zheng *et al.*, "Lanthanide-doped NaGdF₄ core-shell nanoparticles for non-contact self-referencing temperature sensors," *Nanoscale*, vol. 6, no. 11, pp. 5675–5679, 2014.
- [64] S. Balabhadra *et al.*, "Boosting the sensitivity of Nd³⁺-based luminescent nanothermometers," *Nanoscale*, vol. 7, no. 41, pp. 17261–17267, 2015.
- [65] M. Ren, C. D. S. Brites, S.-S. Bao, R. A. S. Ferreira, L.-M. Zheng, and L. D. Carlos, "A cryogenic luminescent ratiometric thermometer based on a lanthanide phosphonate dimer," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 33, pp. 8480–8484, 2015.
- [66] Brites. C. D. S. *et al.*, "A Luminescent Molecular Thermometer for Long-Term Absolute Temperature Measurements at the Nanoscale," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 40, pp. 4499–4504, Aug. 2010.
- [67] G. E. Khalil *et al.*, "Europium beta-diketonate temperature sensors: Effects of ligands, matrix, and concentration," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 75, no. 1, pp. 192–206, Dec. 2003.
- [68] R. Mafalda *et al.*, "Implementing Thermometry on Silicon Surfaces Functionalized by Lanthanide-Doped Self-Assembled Polymer Monolayers," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 2, pp. 200–209, Nov. 2015.
- [69] L.-N. Sun, J. Yu, H. Peng, J. Z. Zhang, L.-Y. Shi, and O. S. Wolfbeis, "Temperature-Sensitive Luminescent Nanoparticles and Films Based on a Terbium (III) Complex Probe," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 29, pp. 12642–12648, Jul. 2010.
- [70] J. Wang *et al.*, "Synthesis of gold/rare-earth-vanadate core/shell nanorods for integrating plasmon resonance and fluorescence," *Nano Res.*, vol. 8, no. 8, pp. 2548–2561, 2015.
- [71] X. Wang, R. J. Meier, C. Schmittlein, S. Schreml, M. Schäferling, and O. S. Wolfbeis, "A water-sprayable, thermogelating and biocompatible polymer host for use in fluorescent chemical sensing and imaging of oxygen, pH values and temperature," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 221, pp. 37–44, 2015.
- [72] A. Cadiau, C. D. S. Brites, P. M. F. J. Costa, R. A. S. Ferreira, J. Rocha, and L. D. Carlos, "Ratiometric Nanothermometer Based on an Emissive Ln³⁺-Organic Framework," *ACS Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 7213–7218, Aug. 2013.
- [73] Z. Wang *et al.*, "Lanthanide–Organic Framework Nanothermometers Prepared by Spray-Drying," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 19, pp. 2824–2830, 2015.
- [74] R. F. D'Vries *et al.*, "Multimetal rare earth MOFs for lighting and thermometry: tailoring color and optimal temperature range through enhanced disulfobenzoic triplet phosphorescence," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 39, pp. 6316–6324, 2013.
- [75] Y. Zhou and B. Yan, "Lanthanides post-functionalized nanocrystalline metal-organic frameworks for tunable white-light emission and orthogonal multi-readout thermometry," *Nanoscale*, vol. 7, no. 9, pp. 4063–4069, 2015.
- [76] Y. Cui *et al.*, "A luminescent mixed-lanthanide metal–organic framework thermometer," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 9, pp. 3979–3982, 2012.
- [77] Y. Zhou, B. Yan, and F. Lei, "Postsynthetic lanthanide functionalization of nanosized metal-organic frameworks for highly sensitive ratiometric luminescent thermometry," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 96, pp. 15235–15238, 2014.
- [78] T. Wang, P. Li, and H. Li, "Color-Tunable Luminescence of Organoclay-Based Hybrid Materials Showing Potential Applications in White LED and Thermosensors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 15, pp. 12915–12921, Aug. 2014.
- [79] K. W. Meert, V. A. Morozov, A. M. Abakumov, J. Hadermann, D. Poelman, and P. F. Smet, "Energy transfer in Eu³⁺ doped scheelites: use as thermographic phosphor," *Opt. Express*, vol. 22, no. S3, pp. A961–A972, 2014.
- [80] C. Yuanjing *et al.*, "Dual-Emitting MOF⊃Dye Composite for Ratiometric Temperature Sensing," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 8, pp. 1420–1425, Jan. 2015.